N° d'Enregistrement
au C.N.R.S.

ORSAY
Série A. N° 1429
N° D'ordre :

THÈSE

de

DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI

par

Habib LATROUS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la thèse :

Etude de l'association ionique dans les solutions d'electrolyte par la mesure des cœfficients d'autodiffusion et des mobilités électriques.

Soutenue le 15.3.75 **, devant la Commission d'Examen**

MM. MICHEL *Président*

CHEMLA
SAVEANT
GUILLAUMONT
EPELBOIN

N° d'Enregistrement
au C.N.R.S.

THÈSE

de

DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI

par

Habib LATROUS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la thèse :

Etude de l'association ionique dans les solutions d'electrolyte par la mesure des cœfficients d'autodiffusion et des mobilités électriques.

Soutenue le , devant la Commission d'Examen

MM. MICHEL *Président*

CHEMLA
SAVEANT
GUILLAUMONT
EPELBOIN

THÈSE

de

DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI

par

Habib LATROUS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Sujet de la thèse :

Etude de l'association ionique dans les solutions d'électrolyte par la mesure des coefficients d'autodiffusion et des mobilités électriques.

Soutenue le , devant la Commission d'Examen

MM. MICHEL Président

CHEMLA
SAVEANT
GUILLAUMONT
PERLBOIN

En tout premier lieu, j'exprime mon hommage respectueux à Monsieur le Professeur MICHEL qui a bien voulu m'accueillir après ma sortie de l'ENSET et m'a initié à la recherche scientifique sur la formation électrochimique de l'hydrure de Palladium.

Par la suite, mes travaux se sont poursuivis au Laboratoire d'Electrochimie de l'Université de Paris VI où, sous la direction de Monsieur le Professeur CHEMLA, j'ai abordé plus spécialement l'étude des interactions ioniques en solution au moyen de techniques faisant usage d'isotopes indicateurs.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs EPELBOIN, GUILLAUMONT et SAVEANT, Membres du Jury, qui ont bien voulu examiner cette thèse.

J'adresse mes bien vifs remerciements à Monsieur TURQ - Maître-Assistant - qui a suivi quotidiennement mon travail expérimental et dont l'aide a été extrêmement précieuse pour l'interprétation théorique.

J'adresse mes remerciements ainsi que mes sentiments d'amitié à tous les collègues du laboratoire avec lesquels j'ai eu des discussions fructueuses et plus particulièrement à Mademoiselle ROUMEGOUS, Madame BENIERE et Madame DALOZ qui se sont constamment dévouées pour m'aider à mener à bien l'ensemble de ce travail.

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, notre laboratoire s'est spécialisé dans l'étude des processus de transport dans les électrolytes, utilisant le marquage isotopique des ions, afin de suivre les déplacements de chacune des entités présentes et d'atteindre ainsi les grandeurs physiques individuelles, caractéristiques du mouvement de ces particules, c'est-à-dire : le coefficient d'autodiffusion et la mobilité ionique.

Si de nombreuses autres techniques, souvent très précises, sont disponibles,aucune n'est relative directement au comportement d'un seul type d'ions. Seules les techniques faisant intervenir le spin nucléaire des particules permettent de suivre les populations d'un seul type de porteurs de spin. Ces dernières techniques sont cependant peu sensibles et ne sont applicables que dans des cas particuliers.

Notre travail sera donc axé sur l'apport fourni par l'emploi des indicateurs isotopiques, plus particulièrement les traceurs radioactifs,à la connaissance de la structure des solutions électrolytiques. Dans ce domaine, la considération des propriétés de transport, autodiffusion et mobilité ionique permet d'atteindre une représentation dynamique de la structure et des interactions.

Une première approche de ces phénomènes a été entreprise au laboratoire. Elle a permis d'élucider d'une manière quantitative la part des interactions électrostatiques dans les lois de variation de ces coefficients de transport avec la concentration. Ces interactions coulombiennes sont générales et non spécifiques.

Comme il est maintenant possible de les décrire d'une manière quantitative, il devient intéressant d'observer le comportement de solutions plus complexes dans lesquelles ces interactions ne sont plus seules présentes et pour lesquelles il est nécessaire de tenir compte des spécifitités structurales de chacun des systèmes étudiés. Ces particularités structurales contribueront aux grandeurs macroscopiques observables conjointement aux interactions électrostatiques. Nous voulons parler essentiellement des associations ioniques dont l'origine peut d'ailleurs être elle aussi électrostatique.

Nous considérons d'une part ces interactions électrostatiques (à longue et courte distance) qui présentent l'avantage d'obéir à des lois mathématiques bien précises et qui, par l'intermédiaire des distributions statistiques, permettent d'aboutir à des termes d'interaction que l'on sait calculer.

D'autre part, on fait apparaître par rapport aux lois précédemment établies des écarts notables pour lesquels il est nécessaire de faire intervenir des termes complémentaires d'interactions spécifiques ; ces dernières, qui peuvent être d'ailleurs de nature chimique, ne peuvent pas être calculées à priori et seront donc globalement évaluées sous la forme d'une constante d'équilibre de loi d'action de masse.

Cette démarche s'inscrit dans un cadre classique en physico-chimie des solutions : il existe toujours une description "chimique" des interactions en termes d'associations à l'aide de la loi d'action de masse.

Une meilleure appréhension des phénomènes élémentaires serait ensuite de déduire les mêmes observations phénoménologiques en faisant intervenir des termes d'interactions de forme plus générale (interaction coulombienne, interaction des forces de London, potentiel de Lennard-Jones).

Notre approche se situe à mi-chemin des deux points de vue précédents.

Les lois physiques générales nous permettent de calculer une première contribution aux phénomènes observables et nous accordons un caractère structural spécifique à la différence entre les grandeurs observées et les valeurs calculées à partir du seul modèle électrostatique.

Cette approche suppose :

1) Que la précision des résultats expérimentaux soit suffisante pour que les écarts aux lois théoriques soient connus sans équivoque.

2) Que le modèle physique ait été traité avec une cohérence suffisante pour que les prévisions macroscopiques auxquelles il conduit puissent être confrontées avec l'expérience.

Cette double assurance nous a été fournie par les études antérieures qui nous ont montré un excellent accord entre les déterminations expérimentales et les prévisions théoriques dans le cas où les interactions électrostatiques sont seules présentes.

Les caractéristiques de notre travail sont donc les suivantes :

- D'une part, l'observation des propriétés de transport des ions qui permet d'étudier leur comportement dynamique (par opposition aux propriétés statiques à l'équilibre) et leurs déplacements individuels (par opposition aux mesures globales de conductivité ou de diffusion mutuelle).

- D'autre part, les résultats expérimentaux ainsi obtenus sont susceptibles d'une interprétation physique simple qui est effectuée en deux temps : a) Evaluation de la part des interactions coulombiennes.
b) Attribution des écarts observés aux interactions spécifiques.

Nous nous attacherons à comparer les résultats d'autodiffusion à ceux des autres phénomènes de transport dans les électrolytes. L'essentiel de notre travail sera la comparaison entre les coefficients d'autodiffusion et les mobilités ou les conductibilités des électrolytes.

La question qui vient alors à l'esprit est la suivante : devons-nous nous limiter à une comparaison entre ces phénomènes ou bien pouvons-nous envisager leur mise en oeuvre simultanée ?

L'intervention du phénomène de diffusion au cours d'une migration ionique est bien connue : c'est l'élargissement par diffusion des zones de migration ~~par~~ en électrophorèse ; sa seule application est la recherche d'une optimisation dans les méthodes de séparation par électrophorèse.

En revanche, le couplage qui existe entre le processus d'autodiffusion et la diffusion chimique (gradient de concentration en électrolyte) est apparu comme un phénomène important dans la description statistique du mouvement des ions dans les électrolytes.

Ici, l'emploi d'isotopes permet d'observer un flux d'ions marqués,non seulement dans leur propre gradient de concentration, mais encore, dans le gradient d'une autre espèce chimique, que l'on peut ajuster indépendamment. Ceci permet de mettre en évidence le rôle du gradient de potentiel électrochimique et de décrire le phénomène par une expression des lois de Fick généralisées, c'est-à-dire par les relations linéaires de la thermodynamique des processus irréversibles.

L'ensemble de ces considérations nous a orientés vers le programme suivant :

Dans une première partie, nous rappellerons brièvement les caractéristiques générales des processus de transport dans les électrolytes : autodiffusion et mobilité ionique.

Nous rappellerons ensuite les lois de variation qui régissent ces phénomènes en solutions diluées, en nous attachant plus particulièrement aux interactions dont la mise en évidence expérimentale sera envisagée dans la suite de ce travail.

Nous envisagerons alors la détermination expérimentale de ces coefficients de transport et nos résultats expérimentaux seront discutés à la lumière des théories précédemment décrites.

Nous nous attacherons tout spécialement aux conséquences structurales qui pourront être déduites des propriétés de transport que nous aurons mesurées.

Nous comparerons enfin les problèmes de l'autodiffusion à ceux de la diffusion en présence d'un gradient de potentiel électrochimique en précisant les possibilités de couplage des deux phénomènes.

I/PROCESSUS DE TRANSPORT DANS LES ELECTROLYTES

A/ DIFFUSION

a) Rappel des équations de diffusion :

La diffusion est un phénomène de propagation spontanée de la matière, provoquée par l'existence d'un gradient de concentration dans le milieu.

Ce processus représente une tendance à l'homogénéisation de la composition du milieu, la matière se déplace de la région des plus fortes concentrations vers la région des plus faibles concentrations. Dans un espace à une dimension et en supposant D indépendant de la concentration, la première loi de FICK indique que le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration :

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial x} \qquad (1)$$

la constante de proportionnalité D étant le coefficient de diffusion.

La concentration C ne dépend que du temps t et de l'abscisse x. De cette équation (1) on déduit la 2ème loi de FICK equation aux dérivées partielles décrivant le processus de diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \qquad (2)$$

Cette équation met en évidence les dimensions du coefficient de diffusion qui sont celles du carré d'une longueur multiplié par l'inverse d'un temps. Les équations de diffusion sont des équations aux dérivées partielles qui font intervenir des conditions aux

limites que nous préciserons lorsque nous envisagerons les conditions expérimentales. Il existe deux points de vue possibles pour interpréter les coefficients de diffusion :

- Soit le point de vue macroscopique : réponse d'un système à un gradient de concentration, le mode de description correspondant étant la thermodynamique des processus irréversibles.
- Soit le point de vue microscopique : déplacements spontanés des particules du milieu du fait de l'agitation thermique.
  Le mode de description est alors la mécanique statistique.

Nous allons voir la liaison entre les deux points de vue, ce qui nous permettra de définir les coefficients d'autodiffusion :

- Le déplacement spontané des particules dans un milieu dont la composition est la même en toutes les parties n'est pas observable, puisque le flux des particules dans une direction sera compensé par un flux de particules identiques dans la direction opposée pour que le milieu reste homogène.
- Par contre, si dans l'une des régions du système, on "marque" certaines particules, on pourra suivre leur propagation dans tout le milieu.

Si le "marquage" des particules n'affecte pas leurs propriétés de transport, leur déplacement sera identique à celui des particules non marquées et l'on pourra suivre ce mouvement spontané dû à l'agitation thermique et ainsi déterminer le coefficient d'autodiffusion des particules. La méthode la plus courante, pour marquer une particule, consiste à remplacer un des atomes qui la constituent par l'un de ses isotopes, stable ou radioactif.

- Il est à remarquer que le "marquage" des particules a rétabli l'hétérogénéité de concentration dans le milieu et que l'on peut décrire le phénomène d'autodiffusion du point de vue macroscopique.
- De ce fait, les phénomènes d'autodiffusion sont la conséquence de déplacements spontanés dus à l'agitation thermique, mais seule l'existence d'un gradient de concentration rend observables ces déplacements.

b) Principe et choix de la méthode de détermination des coefficients de diffusion :

Depuis la découverte et l'application des isotopes comme indicateurs, de nombreuses méthodes ont été proposées pour la détermination des coefficients d'autodiffusion (1 à 16).

En ce qui concerne les solutions d'électrolytes, il est ainsi devenu possible d'étudier l'autodiffusion des ions au sein de ces milieux et d'atteindre par ce moyen le déplacement des entités ioniques individuelles et non pas seulement d'observer leur déplacement global.

Toutes les méthodes expérimentales employées pour la détermination du coefficient d'autodiffusion à l'aide de traceurs radioactifs dans les milieux liquides sont basées sur le même principe :

On crée au sein du dispositif expérimental une hétérogénéité de concentration isotopique et l'on suit l'homogénéisation du milieu grâce à l'émission des indicateurs radioactifs.

Les complications essentielles rencontrées lors de la mise en oeuvre de ces expériences proviennent des difficultés de la réalisation de conditions aux limites définies, caractérisées par l'existence de régions de l'espace rigoureusement connues, dans lesquelles se trouvent les isotopes étudiés avec une concentration initiale bien déterminée.

De tels problèmes ne se trouvent pas dans les solides où les phénomènes de convection sont inexistants. Il faut noter cependant que dans ce cas, la mise en contact des régions de l'espace de concentrations isotopiques différentes peut poser des problèmes d'interface, qui n'ont été résolus que récemment (16).

Nous voyons donc que le grand problème est de séparer des régions de l'espace bien délimitées qui présentent entre

elles des surfaces de séparation définies. Pour éviter la convection, cette surface de séparation doit être petite, mais pour avoir un flux de diffusion important, il conviendrait d'avoir une surface d'échange aussi large que possible.

Cette contradiction est la source de la plupart des problèmes expérimentaux rencontrés dans ce genre d'étude.

Afin d'éliminer ce type de difficultés, il a été envisagé de se ramener dans les conditions d'étude de la diffusion en phase solide par l'emploi de gélifiant entrainant la prise en masse de la solution.

Les conditions de la diffusion plane semi-infinie sont alors remplies et l'on suit la propagation de la zone active à partir d'une couche infiniment mince suivant l'expression :

$$A(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\,Dt}\right)$$

Il est possible de réaliser des blocs de gel de dimensions géométriques et de composition isotopique parfaitement déterminée susceptibles d'être utilisés aussi commodément que des monocristaux.

Cependant, si la présence de l'agent gélifiant (agarose) n'entraine pas de modification sensible du coefficient de diffusion des ions des halogénures alcalins (11), des anomalies importantes apparaissent dès que l'on considère par exemple les ions des métaux de transition. Ces phénomènes peuvent être expliqués par la structure lacunaire du réseau tridimensionnel du gel qui permet la diffusion pratiquement libre de petits ions sans interactions spécifiques avec le gélifiant, par contre les ions des métaux de transition peuvent donner lieu à des phénomènes de complexation avec les chaînes tridimensionnelles de l'agarose et ne peuvent par conséquent être étudiés par cette méthode (17) (18).

Une autre difficulté dans l'emploi de cette technique provient du fait qu'il est difficile de trouver des su bstances gélifiantes utilisables dans les solvants hydroorganiques.

Notre étude étant basée d'une part sur les milieux hydroorganiques, d'autre part sur les propriétés de complexation d'un métal lourd, l'Argent, il n'a pas été possible d'envisager cette technique.

Une autre technique très couramment utilisée, consiste à séparer l'espace en deux régions, par l'intermédiaire d'un diaphragme poreux au travers duquel diffusera l'isotope étudié.

On a ainsi une géométrie parfaitement déterminée pour les conditions aux limites du phénomène de diffusion, mais les difficultés sont du même ordre que lors de l'emploi d'un gélifiant puisqu'on étudie en fait la diffusion au sein d'un diaphragme et non pas au sein du liquide proprement dit.

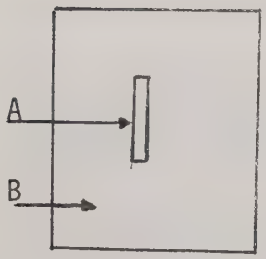
Il est ainsi nécessaire d'étalonner le diaphragme avec une substance de coefficient de diffusion ou de conductibilité électrique connus. Il s'agit alors d'une méthode relative dont la précision etla fiabilité sont très élevées depuis les perfectionnements introduits par MILLS (3).

Cependant, dès que la concentration des solutions est inférieure à quelques 10^{-2} M, les interactions entre les particules solutées et la surface des pores du diaphragme ne sont plus négligeables en raison du rapport surface/volume très élevé, présenté par ce diaphragme.

Il s'agit donc d'une méthode parfaitement adaptée à l'étude des liquides purs et de solutions concentrées (comme la diffusion de spin nucléaire) mais particulièrement mal adaptée au cas des solutions diluées qui constituent l'un des thèmes centraux de notre étude.

Nous avons retenu la méthode dite du capillaire dont nous allons rappeler brièvement les caractéristiques essentielles.

Elle consiste à utiliser des tubes capillaires contenant le liquide de diffusion A, marqué par un isotope de l'élément étudié, qui sont plongés dans un bain inactif B de même composition chimique et de volume très grand par rapport à A.



La quantité totale d'isotope qui a quitté A, permet de calculer le coefficient de diffusion. Cette méthode due à ANDERSON et SADDINGTON (1) fournit une précision satisfaisante depuis qu'elle a été perfectionnée. Elle a été appliquée dans notre laboratoire à l'étude des sels fondus (7). Cependant, cette méthode dite du capillaire intégré présente quelques difficultés lorsque l'indicateur radioactif est émetteur β : les électrons étant absorbés par les parois du capillaire, il est alors nécessaire de récupérer le contenu du tube, ce qui entraîne des pertes et diminue sensiblement la précision des mesures (12).

Les capillaires présentent un rapport surface/volume moins grand que celui du diaphragme poreux, mais les forces de tension superficielle sont cependant suffisantes pour prévenir la convection à l'intérieur du tube. Le seul inconvénient théorique de cette méthode, est qu'il s'agit d'un processus non stationnaire, la concentration en un point donné à l'intérieur du capillaire dépendant non seulement de la distance à l'extrémité ouverte de celui-ci mais aussi du temps de diffusion.

Le fait d'étudier la diffusion en régime transitoire présentera par la suite des complications dans l'analyse mathématique des résultats.

Nous rappellerons au chapitre III les conditions expérimentales de la méthode du capillaire et la résolution de l'équation de diffusion dans ces conditions.

L'intérêt de cette méthode réside dans la comparaison de l'activité initiale et finale qui sont comptées dans les mêmes conditions, ce qui réduit considérablement les causes d'erreur.

c) Applications Structurales :

1) Relation entre la taille de l'entité diffusante et son coefficient de diffusion.

Les particules solutés ont en première approximation un coefficient de diffusion qui décroît lorsque leur taille augmente. Il ne s'agit là que d'une indication grossière qui ne permettrait pas de prévoir à coup sûr les variations du coefficient de diffusion dans une série de composés homologues. Cependant, dans la plupart des cas, les anomalies observées sont corrélées à des modifications structurales et il est généralement possible de les interpréter par la variation des propriétés de solvatation ou par des phénomènes d'association, particulièrement sensibles dans le cas des espèces ioniques.

Nous voyons donc que les valeurs des coefficients de diffusion des entités qui participent au transport dans les milieux que nous étudions, permettent de détecter des particularités structurales, se traduisant par une modification de l'encombrement des espèces diffusantes et ceci bien qu'il soit impossible de trouver une relation précise entre ce paramètre géométrique et le coefficient de diffusion (19) (20) (21).

2) Relation entre le coefficient de diffusion et la viscosité du milieu.

Les conclusions structurales que l'on cherche à tirer de nos travaux doivent faire intervenir les variations du coefficient de diffusion dues au milieu lorsque celui-ci varie. Traditionnellement la grandeur que l'on fait intervenir est la viscosité. Il est généralement admis que pour une même entité le coefficient de diffusion varie en relation inverse de la viscosité du liquide. Cette relation simple a tout d'abord découlé de considérations macroscopiques tel que le déplacement d'une sphère macroscopique dans un continuum visqueux.

Cependant, il a été montré par la mécanique statistique (22) que lorsqu'une entité moléculaire se déplace dans un liquide pur, les collisions avec les molécules du milieu ont pour conséquence une force de freinage proportionnelle elle-même à la viscosité macroscopique. Il s'ensuit que dans le cas d'un solvant pur ou d'un mélange de

solvants constitué de molécules de dimension voisine, la relation simple : $D\eta$ = constante est assez bien vérifiée lorsque la viscosité varie (variation de température ou de composition). Cependant un certain nombre d'exceptions peuvent intervenir :

α) Dans de nombreux cas la variation de composition ou de température provoque la variation de solvatation des entités (en particulier solvatation préférentielle dans le cas des mélanges de solvants), cela se traduit par des variations notables du produit $D\eta$.

β) Dans d'autres cas, l'addition au solvant de composés présentant des liaisons sur de longue distance (certains types de macromolécules) provoquent une variation très considérable de la viscosité macroscopique.

Cependant TURQ a montré que ces solutés présents en faibles proportions n'influent pas sur la mobilité des particules.

Tout se passe comme si la viscosité microscopique demeurait constante.

Dans les interprétations structurales des coefficients de diffusion, il sera important de tenir compte de tous ces effets.

B/ MOBILITES IONIQUES

a) Définition et mesure des mobilités :

La migration de particules chargées soumises à un champ électrique est un phénomène statistique associé à la diffusion ; ce phénomène entre dans le cadre général de la diffusion de particules soumises à un champ extérieur (23) (24) (25).

En effet, l'électrophorèse imprime aux ions un mouvement unidirectionnel qui se superpose aux mouvements désordonnés dus à l'agitation thermique.

Dans un espace où nous supposerons pour simplifier que les déplacements ne sont possibles que suivant un seul axe, la concentration C des particules varie en fonction de la distance x et du temps t, suivant l'équation aux dérivées partielles, généralisation de

la loi de FICK :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + V \frac{\partial C}{\partial x}$$

où D est le coefficient de diffusion et V la vitesse imprimée aux particules suivant l'axe des x par le champ électrique,

$V = E \cdot u$ où E est le champ électrique
et u la mobilité des ions.

Cette équation décrit le mouvement général des particules soumises au champ électrique. Elle admet des intégrales particulières suivant les conditions opératoires ; en particulier les intégrales sont différentes suivant qu'il s'agit d'une électromigration de zone ou d'une électromigration en contre courant.

La séparation de deux types de particules résulte de la différence relative de leur mobilité. Il subsiste en général une zone d'inter-pénétration due à l'élargissement des courbes de distribution par suite du phénomène de diffusion. La méthode est néanmoins utile à la détermination des mobilités individuelles.

Ces deux grandeurs u et D varient dans le même sens d'après la relation de NERNST-EINSTEIN, à condition que les mécanismes élémentaires du déplacement des particules soient les mêmes dans les deux cas :

$$\frac{u}{D} = \frac{e}{kT}$$

Parmi toutes les méthodes de détermination des mobilités ioniques, nous nous limiterons à la considération de celles basées sur l'emploi des indicateurs radioactifs.

En effet, les autres méthodes et en particulier la méthode de la frontière mobile, sont d'un maniement délicat et nécessitent une mise au point particulière pour chaque système étudié.

Nous allons maintenant passer en revue les différentes méthodes de mesure de mobilités utilisant des traceurs :

- Signalons tout d'abord une adaptation à l'emploi des traceurs de la méthode de HITTORF mise au point par MetJ. PERIE (26). Cette méthode précise est cependant d'un emploi délicat et nécessite des électrodes spécifiques.

Il est ainsi possible d'obtenir le nombre de transport des ions en fonction de la concentration. Cette détermination associée à la conductibilité permet d'obtenir les mobilités.

Il s'agit là de la méthode la plus précise. Les méthodes d'électromigration que nous allons envisager maintenant sont d'un emploi plus commode mais leur précision est insuffisante dans un grand nombre de cas.

- Une intéressante méthode de détermination directe des mobilités en phase liquide a été mise au point par FROMON et LANTELME (27). Dans ce procédé, on introduit une goutte de solution active au milieu d'une cellule constituée par un tube en verre de grande longueur et l'on suit la migration des zones actives le long du tube qui est rempli de la solution étudiée. Cette technique est cependant assez peu précise en raison du phénomène de convection toujours inévitable en veine liquide. Il faut aussi tenir compte des perturbations dues aux phénomènes d'électroosmose particulièrement marqués surtout en solutions diluées.

Nous avons par conséquent choisi une méthode d'électrophorèse sur bande dont le principe est analogue à celui de la méthode précédente. Simplement le support est alors une bande de papier imprégnée de la solution à étudier (28) (29). Il s'agit alors d'une méthode relative, et il est nécessaire de comparer la mobilité de l'ion étudié à celle d'un ion de mobilité connue dans le milieu considéré.

L'avantage essentiel de cette méthode est d'éliminer la convection. Son inconvénient principal est dû à l'importance des phénomènes d'électroosmose et aux possibilités d'interactions entre les

ions de la solution et le papier. Une étude de ces interactions sera donc nécessaire dans chaque cas particulier pour déterminer exactement le domaine et les conditions d'application de cette méthode. Un avantage non négligeable de cette technique provient du fait de sa grande diffusion dans le domaine des applications biologiques. Cette technique a connu récemment de très grands progrès grâce à l'emploi d'enceintes thermostatées comportant un dispositif réfrigérant pour évacuer les calories produites par effet Joule, ce qui permet de réaliser une migration dans des conditions physiques bien définies applicables à des déterminations de mobilités.

Par ailleurs des lecteurs automatiques de bandes, munis d'un compteur de radioactivité permettent un dépouillement précis des résultats expérimentaux.

b) Démonstration de la relation de NERNST-EINSTEIN à dilution Infinie :

Nous allons maintenant donner une démonstration de la relation de NERNST-EINSTEIN en thermodynamique des processus irréversibles. Cette démonstration simplifiée peut être également retrouvée en mécanique statistique ou par d'autres méthodes plus sophistiquées qui de toutefaçon n'étendent pas le domaine de concentration où cette loi est valable.

Nous considérons une solution suffisamment diluée pour pouvoir négliger toutes les interactions entre les ions.

Si un ion i est soumis à une force F_i, il prendra une vitesse v_i telle que :

$$F_i = \zeta_i \; v_i$$

ζ_i est appelé le coefficient de friction de l'ion i dans le milieu considéré.

Nous avons vu que les forces peuvent être envisagées du point de vue phénoménologique comme des gradients de potentiel chimique ou électrochimique :

$$F_i = - \text{grad } \mu_i$$

or, $\mu_i = \mu^\circ_i + RT \text{ Log } C_i \gamma_i = \mu^\circ_i + RT \text{ Log } \gamma_i + RT \text{ Log } C_i$

où C_i est la concentration de l'espèce i
γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i

Si γ_i est constant dans tout le milieu, ce qui est le cas à dilution infinie, seule la concentration C_i sera variable et nous aurons :

$$F_i = - RT \text{ grad Log } C_i$$

La première loi de FICK donne une relation entre le flux et le coefficient de diffusion :

$$J_i = - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = C_i v_i$$

$\zeta_i D_i \text{ grad Log } C_i = RT \text{ grad Log } C_i$

Soit $\zeta_i D_i = RT$

Soit ω_i la mobilité généralisée de l'ion i dans le milieu considéré :

$$\omega_i = 1 / \zeta_i$$

La mobilité électrique u_i de l'ion i est défini par :

$$u_i = e_i \omega_i$$

Il vient :

$$\frac{D_i}{u_i} = \frac{RT}{F} = \frac{kT}{e_i} \qquad \text{et} \qquad D_i = kT \omega_i$$

c) Applications structurales :

Cette equation que nous venons d'établir porte le nom de relation de NERNST-EINSTEIN. Elle a permis par la mesure d'un des coefficients u ou D, l'évaluation de l'autre. En particulier, dans le cas des ions en solution aqueuse, jusqu'à la découverte des isotopes, la mesure des mobilités ioniques a été le seul moyen général d'évaluation des coefficients de diffusion. Il est à remarquer que la relation de

NERNST-EINSTEIN n'est valable qu'à dilution infinie et que l'on observe des écarts à cette loi pour des valeurs finies de la concentration.

La loi limite en $\sqrt{C}$ pour les écarts, ainsi que la loi pour les concentrations plus élevées, a été établie par TURQ et vérifiée expérimentalement (30) (11) (31) (32), comme nous le verrons par la suite.

Les phénomènes de transport sont particulièrement intéressants dans la mesure où ils donnent une représentation dynamique du milieu considéré. Dans cet ordre d'idées, il nous a paru fondamental d'envisager la relation diffusion-mobilité ou diffusion-conductibilité qui met en évidence le mouvement ionique en présence d'un champ électrique et les déplacements en l'absence de ce champ. En particulier, les associations neutres ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ électrique, alors qu'elles peuvent diffuser, la comparaison des coefficients de transport correspondants permet d'étudier la formation de paires et de faire apparaître éventuellement d'autres espèces que la paire neutre.

Une telle approche a été particulièrement féconde dans le cas de sels fondus, où LANTELME (8) a développé toute une phénoménologie de l'association ionique par la mesure des coefficients d'autodiffusion et des mobilités ioniques. Cette approche a permis en particulier d'expliquer des phénomènes tels que le renversement des mobilités dans les milieux de sels fondus (7), ainsi que les effets isotopiques sur les grandeurs de transport (diffusion et migration), observés dans les mêmes milieux.

Dans le cas des solides, M. CHEMLA (15) et BENIERE (16) ont pu préciser par la détermination des coefficients de transport, la structure des défauts qui permettent le déplacement des atomes d'un site à l'autre dans le réseau.

Par l'étude de la relation de NERNST-EINSTEIN dans les solutions, TURQ a pu donner la loi limite des écarts à cette relation et en déduire des informations structurales dans un domaine où trop souvent l'introduction d'associations ioniques par un modèle chimique avait remplacé une analyse plus sérieuse en termes d'interactions électrostatiques (11) (33).

II/RAPPELS THEORIQUES SUR L'AUTODIFFUSION ET LA MOBILITE IONIQUE DANS LES SOLUTIONS DILUEES

A/ MODELES PHYSIQUES DE REPRESENTATION DES SOLUTIONS

a) Modèles physiques :

Les modèles physiques de représentation des solutions d'électrolytes peuvent être classés en deux groupes très différents :

1°) Une représentation aussi réaliste que possible de la structure physique des solutions tiendra compte du caractère discret des molécules de solvant et des particules ioniques solutées.

L'avantage d'un tel modèle est qu'il rendra compte d'une manière très précise de la structure réelle du solvant dans la description aussi bien des interactions ion-solvant que des interactions ion-ion.

Cependant les méthodes analytiques actuelles de la mécanique statistique présentent un caractère trop imparfait pour permettre de traiter d'une manière analytique un modèle aussi complexe. Seules les méthodes de simulation telles que la dynamique moléculaire numérique ou les méthodes de Monte-Carlo permettent en l'état actuel des choses, de commencer à envisager ces problèmes.

Les caractéristiques essentielles de ces calculs sont les suivantes :

- nécessité d'avoir au préalable une description aussi parfaite que possible des interactions ion-solvant et ion-ion qui apparaissent comme des perturbations à la structure préliminaire du solvant (interactions solvant-solvant seules) (34) (35) (36).

- impossibilité pratique de considérer à la fois un grand nombre de particules de solvant et un grand nombre de particules de soluté (37).

En général, ces méthodes de simulation sont relatives à quelques centaines de molécules de solvant et quelques molécules de soluté.

Dans le cadre d'étude de ce genre, RAHMAN (38) a pu étudier la modification de la structure du solvant au voisinage des ions ainsi que la condition d'application de l'approximation de la constante diélectrique, c'est-à-dire la distance à partir de laquelle les forces interioniques coulombiennes sont divisées par un facteur de l'ordre de la constante diélectrique du solvant.

Il a trouvé, qu'à une distance de 3 Å, dans l'eau, les forces coulombiennes entre deux ions étaient en moyenne dix fois plus petites que dans le vide.

Ces travaux actuellement en plein développement peuvent, dans un proche avenir, apporter une contribution nouvelle au problème de la solvatation et de la constante diélectrique ainsi qu'à celui des propriétés de transport des ions à dilution infinie.

2°) Les modèles basés sur l'approximation du solvant considéré comme un continuum de constante diélectrique bien déterminée ont connu depuis une cinquantaine d'années un très grand développement.

Toutes ces théories sont fortement influencées par la notion thermodynamique de solution idéale ; elles sont basées sur le fait que toute solution diluée tend à dilution infinie, à avoir les propriétés thermodynamiques d'une solution idéale. Dans le cas de particules solutées constituées par des ions, le caractère très simple du potentiel coulombien permet de calculer facilement les écarts à l'idéalité dus aux interactions coulombiennes ion-ion (Théorie de DEBYE et HÜCKEL). Cependant, dans ce modèle du continuum, le modèle physique s'introduit d'une manière progressive au fur et à mesure que l'on en vient à considérer des propriétés de plus en plus complexes (concentration croissante par exemple).

Si l'on s'intéresse par exemple aux seules propriétés thermodynamiques des solutions diluées on peut obtenir des lois limites de DEBYE-HÜCKEL d'une manière particulièrement simple en ayant à considérer seulement le solvant, les charges des ions, la température et la concentration moyenne de l'électrolyte.

Le modèle physique de référence est alors, celui d'ions ponctuels chargés. Si l'on veut introduire le fait que les ions ne sont pas des particules ponctuelles, mais ont une taille finie, il faudra introduire cette nouvelle condition physique ce qui permettra de tenir compte d'une manière plus précise des interactions à courte portée (39) (40) (41).

De très nombreux modèles d'interaction à courte portée ont été testés :

- sphères dures de diamètre identique (Restricted primitive model)
  Ex : théorie de DEBYE-HÜCKEL avec une distance minimale d'approche.
- sphères dures de diamètre variable suivant les ions (Unrestricted Primitive Model).
- potentiels divers, différents de la sphère dure, et permettant de tenir compte de la structure de solvatation dans les interactions ion-ion (39).

Tous ces modèles caractérisés par la prise en considération du potentiel coulombien et d'un potentiel spécifique à courte portée ont permis à la suite de perfectionnements successifs de rendre compte des propriétés thermodynamiques des solutions jusqu'à des concentrations de l'ordre de 2 ou 3 M.(39)

Les choses se compliquent si l'on désire tenir compte non plus seulement des propriétés thermodynamiques d'équilibre mais des phénomènes dépendant du temps : propriétés de transport, propriétés optiques acoustiques et diélectriques.

Signalons tout de suite que s'il est possible d'adapter le modèle du continuum à l'étude des propriétés de transport, il est à l'heure actuelle à peu près certain que seul le modèle discret sera susceptible de décrire correctement les propriétés optiques, acoustiques et diélectriques des solutions d'électrolytes.

Nous allons voir quelles sont les précisions supplémentaires que l'on doit apporter au modèle du continuum pour traiter les propriétés de transport.

Une fois de plus, l'état de référence sera la solution infiniment diluée. Il s'agit donc de préciser comment vont se déplacer les ions dans une solution suffisamment diluée pour que l'on

puisse négliger les interactions entre les particules de soluté.

Le modèle du mouvement des ions en solution très diluée est celui du mouvement brownien décrit par une équation du type LANGEVIN simple ou généralisée. (42)

$$\dot{p}\ (t) = -\frac{\zeta}{M}\, p\ (t) + R\ (t) + F_{ext}$$

Dans cette équation $\dot{p}$ représente la dérivée de l'impulsion par rapport au temps.

ζ est le coefficient de friction.

R (t) est une force aléatoire dont les fluctuations compensent la dissipation engendrée par les forces de friction.

Le terme F_{ext} représente les forces extérieures appliquées, aussi bien que les interactions entre particules du soluté.

Ces forces doivent être beaucoup plus petites en module que les forces aléatoires et varier beaucoup moins vite en fonction du temps.

Ces deux conditions sont satisfaites pour les solutions d'électrolytes de concentration usuelles, malgré les interactions coulombiennes.

Cette équation est introduite par les considérations suivantes :

Dans le vide l'équation du mouvement est l'équation de NEWTON :

$$\dot{p} = F_{ext}$$

Dans les liquides, le fait de choisir comme état de référence la solution infiniment diluée équivaut à tenir compte de la friction des molécules soluté sur le solvant. En outre l'établissement d'une loi de variation avec la concentration nécessite l'introduction de termes de friction soluté-soluté, ces forces de friction s'exerçant le plus souvent par l'intermédiaire de molécules de solvant (effet électrophorétique).

En l'absence de champ extérieur ces freinages ne sauraient expliquer le déplacement spontané qui peut être observé expérimentalement dans le cas du mouvement brownien de particules colloïdales (Expérience de Jean PERRIN). C'est pour cette raison que LANGEVIN (45) a introduit, en plus des forces de friction, les forces aléatoires qui ont pour effet de compenser la dissipation provenant de la friction et de redonner aux particules du soluté l'énergie cinétique qu'elles ont pu perdre du fait de cette friction. Comme dans l'équation de NEWTON, les forces extérieures ou les forces d'interactions entre particules sont également introduites dans l'équation de LANGEVIN.

Chaque espèce ionique est caractérisée par un coefficient de friction ζ unique qui traduit l'influence moyenne du solvant sur le mouvement de la particule solutée.

Divers essais ont été effectués pour raffiner le modèle de mouvement Brownien en introduisant par exemple plusieurs valeurs de ζ pour un même ion (multistate Brownons) (43) ou bien une variation continue des coefficients de friction en fonction du temps ou de la fréquence (44).

Ces essais se sont montrés peu concluants et il semble qu'il soit à la fois plus simple et plus cohérent dans le modèle du continuum de s'en tenir à une valeur unique pour le coefficient de friction. La question se pose alors de savoir si l'on veut relier ce coefficient de friction au rayon de la sphère dure équivalente à l'ion par une formule de type STOKES $\zeta = 6 \Pi n r$.

Tout au plus peut-on observer des variations concomitantes de ζ et de r, mais qui ne présentent pas de corrélations simples.

Il est par contre bien connu que tous les coefficients de transport des ions à dilution infinie tendent vers des valeurs limites reliées entre elles par des relations simples du type NERNST-EINSTEIN.

Il semble donc raisonnable de choisir le coefficient de friction ζ à partir de ce comportement asymptotique des propriétés de transport.

En particulier, si l'on prend les valeurs limites du coefficient d'autodiffusion d'un ion à dilution infinie, le coefficient de friction sera $\zeta = kT/D$.

Toutes ces notions se retrouvent fort simplement en thermodynamique des processus irréversibles.

Nous voyons donc qu'à partir de ce modèle Brownien de la solution infiniment diluée nous pourrons introduire des termes dépendant de la concentration qui traduisent les écarts à l'idéalité calculables à partir du potentiel coulombien, ainsi que nous l'avons rappelé en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques.

Le formalisme mathématique employé pour faire ce calcul n'est que de peu d'importance pour les implications physiques.

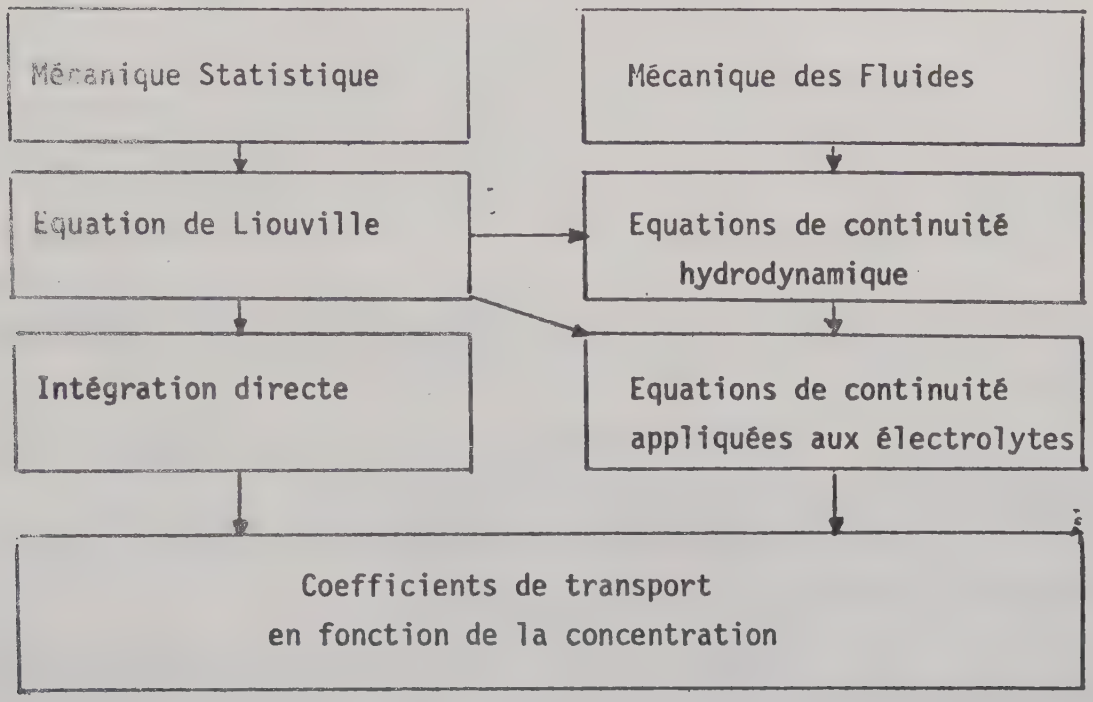
Suivant le cas on choisira le formalisme de la mécanique statistique à l'aide d'une équation de transport dérivée de l'équation de LIOUVILLE, ou bien celui de la thermodynamique des processus irréversibles qui décrit les processus de transport en termes de flux et de forces (46).

Par le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles ONSAGER et FUOSS ont pu obtenir les lois limites de la conductivité (48) et de la diffusion mutuelle. En 1945, ONSAGER, (84) de la même manière a obtenu la loi limite de l'autodiffusion.

En 1957, FUOSS a obtenu la loi étendue de la conductivité, c'est-à-dire la loi comprenant les corrections des tailles finies (55b) des ions. Toujours en thermodynamique des processus irréversibles TURQ a obtenu en 1972, une loi étendue pour le coefficient d'autodiffusion (31). A l'aide du formalisme de la mécanique statistique FALKEN HAGEN (49), FRIEDMAN (50), RESIBOIS et HASSELLE SCHUERMANS (51) ont pu retrouver les lois limites de la conductivité. A l'aide du même formalisme TURQ a pu obtenir les lois limites de l'autodiffusion (30).

Signalons même, qu'une simulation directe du mouvement Brownien a été entreprise par les méthodes de la dynamique moléculaire numérique. (47)

On dispose donc ainsi, de deux voies d'approches équivalentes. Il est d'ailleurs possible de passer de l'une à l'autre à divers niveaux et nous allons résumer l'ensemble de ces résultats dans le tableau synoptique suivant :



Toutes ces approches se limitent au domaine de la réponse linéaire du système à un champ perturbateur, qu'il s'agisse d'un gradient de potentiel chimique (gradient de concentration) ou électrochimique (terme de champ électrique).

Si le modèle physique apparaît clairement dès le point de départ du traitement en mécanique statistique, il n'en est pas de même en ce qui concerne la thermodynamique des processus irréversibles : il s'agit d'une description phénoménologique des processus de transport à une échelle semi-macroscopique : le modèle physique ne s'introduit pas à priori au début du calcul mais au fur et à mesure du traitement, sous forme de conditions aux limites des équations aux dérivées partielles que nous allons introduire d'une manière plus détaillée.

b) Description phénoménologique :

La description phénoménologique des processus de transport dans les électrolytes en thermodynamique des processus irréversibles est due essentiellement à ONSAGER et FUOSS (48).

La description physique est basée sur les considérations suivantes : on envisage un volume de solution suffisamment grand pour que les concentrations puissent être prises égales à leur moyenne sur un nombre suffisant de configurations et pour que les fluctuations soient négligeables.

Par ailleurs, ce volume doit être suffisamment petit pour que les lois du calcul infinitésimal puissent y être utilisées.

En ce qui concerne les équations de transport, on considère simplement les équations de continuité de la mécanique des fluides qui peuvent être retrouvées en thermodynamique des processus irréversibles en termes de flux et de forces.

Signalons que si l'on peut retrouver à partir du modèle Hamiltonien de la mécanique statistique ces équations de continuité de la mécanique des fluides, ces dernières ne comprennent plus d'une manière explicite le modèle physique contenu dans des potentiels d'interactions du modèle Hamiltonien. Il est alors nécessaire de réintroduire ce modèle physique non plus simplement sous la forme d'un potentiel d'interaction, mais sous celle plus indirecte de conditions aux limites qui permettront l'intégration de ces équations aux dérivées partielles.

L'introduction des divers effets se fera alors en considérant les différents champs de force présents en solution.

- Les forces extérieures, si elles sont seules présentes, donnent les coefficients de transport à dilution infinie.
- Les forces hydrodynamiques du champ de vitesse ont une signification physique simple : tout ion en mouvement transmet sa vitesse au solvant qui l'entoure et par là même aux ions de son atmosphère ionique.

- Les forces de relaxation proviennent de l'existence d'une fonction de distribution radiale non symétrique en présence d'un champ externe. Les ions en mouvement tendent sous l'effet des interactions électrostatiques interioniques à recréer leur atmosphère ionique d'où le nom d'effet de relaxation, donné à cette contribution.

Nous allons maintenant présenter les équations fondamentales qui donnent les expressions des forces de relaxation qui sont les seules à intervenir dans le cas de l'autodiffusion.

En effet, si en conductibilité, du fait de l'action du champ électrique, un ion donné se déplace au sein d'un contre-courant d'ions de signe opposé, en autodiffusion le mouvement étudié est celui d'un ion isolé sous l'action de l'agitation thermique, c'est à dire sans corrélation macroscopique d'ensemble. Il s'ensuit qu'en moyenne en autodiffusion aucun courant macroscopique d'ions susceptible de transmettre leur vitesse au solvant, et par là même à leur atmosphère ionique n'est observable.

B/ LOI DE VARIATION DES COEFFICIENTS DE TRANSPORT AVEC LA CONCENTRATION

Nous allons rappeler dans ce paragraphe les grandes lignes du formalisme de la théorie phénoménologique.

Si ρ est la densité du fluide et v sa vitesse, nous avons l'équation de continuité bien connue :

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = \vec{\nabla}.\ (\rho \vec{v}) \qquad (1\ a)$$

Pour une solution contenant plusieurs types de particules solutées, nous définissons les fonctions de distribution relatives

f_{ji} et les vitesses relatives v_{ji}

f_{ji} par exemple est proportionnelle à la concentration statistique des ions i de l'atmosphère ionique d'un ion j, multipliée par le nombre total d'ions j du système et représente tous les ions i de l'atmosphère de tous les ions j.

Dans le cas de plusieurs particules solutées ONSAGER et FUOSS ont montré (48) qu'il existe des équations qui sont la généralisation de (1 a) et qui ont la forme :

$$- \partial f_{ji} / \partial t = \vec{\nabla}_i (f_{ij} \vec{v}_{ij}) + \vec{\nabla}_j (f_{ji} \vec{v}_{ji}) = - \frac{\partial f_{ij}}{\partial t} \qquad (1\ b)$$

f_{ij} et f_{ji} sont les fonctions de distribution.

Il existe autant d'équations de ce type que de couples ji de particules solutées (ex : conductivité anion + cation = 1 couple), (autodiffusion : traceur + ions de l'électrolyte = 3 couples).

Dans le cas de l'état stationnaire les dérivées par rapport au temps sont nulles.

La vitesse relative v_{ji} est la somme de la vitesse v_i et de l'incrément de vitesse résultant des forces appliquées, v_i étant la vitesse du fluide autour de l'ion i :

$$\vec{v}_{ji} = \vec{v}_i + \omega_i \vec{K}_{ji} - kT \vec{\nabla}_i \log f_{ji}$$

forces appliquées terme de diffusion

$\vec{K}_{ji}$ est la force effective appliquée à l'ion i, c'est à dire la somme des forces extérieures et des contributions des interactions ioniques

$$\vec{K}_{ji} = \vec{K}_i - e_i \vec{\nabla}_j \psi_i (a) - e_i \vec{\nabla}_i \psi_j (r_j)$$

$\psi_i (r)$ est le potentiel existant à la distance r de l'ion i.

En développant les différents termes ONSAGER aboutit aux équations de continuité suivantes :

$$\left[K_i \omega_i - K_j \omega_j\right] \partial f^\circ_{ji} / \partial x - kT (\omega_i + \omega_j) \Delta f'_{ji} - f^\circ_{ij} (e_i \omega_i \Delta \psi'_j$$

$$- e_j \omega_j \Delta \psi'_i) = (e_i \omega_i \vec{\nabla} \psi'_j - e_j \omega_j \vec{\nabla} \psi'_i) \cdot \vec{\nabla} f^\circ_{ji}$$

$$+ f'_{ji} (e_i \omega_i \Delta \psi^\circ_j + e_j \omega_j \Delta \psi^\circ_i) + (e_i \omega_i \vec{\nabla} \psi^\circ_j + e_j \omega_j \vec{\nabla} \psi^\circ_i) \cdot \vec{\nabla} f'_{ji}$$

$$- \left[e_i \omega_i \vec{\nabla} \psi'_i (a) - e_j \omega_j \vec{\nabla} \psi'_j (a)\right] \cdot \vec{\nabla} f^\circ_{ji} + (\vec{v}_i - \vec{v}_j) \cdot \vec{\nabla} f^\circ_{ji}$$

Dans cette équation nous avons posé :

$$f_{ji} = f^\circ_{ji} + f'_{ji} \qquad \psi_j = \psi^\circ_j + \psi'_j$$

où l'indice ° indique les valeurs à l'équilibre.

En première approximation les valeurs affectées de l'indice prime peuvent être prises comme étant proportionnelles à la perturbation.

Un examen critique des différents termes dans l'équation de continuité montre que seuls les termes du 1er membre de cette équation développée sont importants pour la loi limite. La théorie de la variation des coefficients de transport avec la concentration commencera donc par la contribution de ces termes.

Les termes d'ordre supérieur peuvent être obtenus par intégration à partir de la solution correspondant à la loi limite.

La solution générale de ce système d'équations aux dérivées partielles n'est pas connue dans tous les cas.

Dans le cas de la conductivité la solution a été obtenue pour les électrolytes symétriques par ONSAGER etFUOSS en 1957.

Dans le cas des électrolytes non symétriques COHEN et MURPHY ont donné une solution explicite en 1970 (51).

Pour les mélanges d'électrolytes en conductibilité, QUINT et VIALLARD ont donné une solution formelle incluant les termes de concentration au delà de la loi limite mais leur traitement n'a pas été exploité jusqu'à présent dans des cas pratiques et seule la loi limite est réellement connue. (52)

Dans le cas de l'autodiffusion ONSAGER a donné la loi limite (48) (53). Les termes d'ordre supérieur ont pu être étendus en 1972 par TURQ au même ordre en concentration que la théorie de FUOSS et ONSAGER pour la conductivité. (31)

Cependant la théorie de TURQ n'est valable que pour un ion traceur au sein d'une solution d'un électrolyte symétrique dont les mobilités limites sont identiques. En pratique, elle reste cependant valable pour la plupart des électrolytes symétriques sauf pour les acides dont un des ions (H^+) est beaucoup plus mobile que l'autre.

Nous allons maintenant donner explicitement les lois de variation des coefficients de transport avec la concentration.

1) Variation du coefficient d'autodiffusion avec la concentration :

Ce n'est que grâce à l'emploi d'indicateurs isotopiques (radioactifs ou stables) que sont apparus, en nombre fort limité, les premiers travaux sur l'autodiffusion dans les électrolytes (4) (58).

La loi limite initialement développée par ONSAGER $D = D_o (1 + S \sqrt{C})$ a été récemment complétée à des termes d'ordre supérieur par TURQ (31).

Cette loi prend la forme suivante :

$$D_j = D_j^\circ (1 + \Delta k_j / k_j)$$

en posant $$K^2 = \frac{8 \pi N e^2 C Z^2}{1000 \varepsilon kT}$$

Le terme $\Delta k_j / k_j$ dans le cadre d'une loi étendue jusqu'au terme en $C^{3/2}$ a été donné par TURQ.

$$\Delta k_j = - k_j e_j^2 \left(\frac{1 - q}{3 \varepsilon kT}\right) K$$

$$+ k_j \left\{ e_j^2 a \frac{(1 - q^2)}{3 \varepsilon kT} + \frac{e_j^4 (1-q)^2}{9 \varepsilon^2 k^2 T^2} + \frac{e_j^2 (1-q^2)}{72 \pi n kT \omega_j \varepsilon q} \times \left[3 + q - (3/2q) (1 + q^2) \times \right.\right.$$

$$\left.\left. \{0.5772 + \mathrm{Ln} (1 + q)\} - \frac{1}{2} \mathrm{Ln} \left(\frac{K^2 a^2}{C}\right) \right] \right\} K^2$$

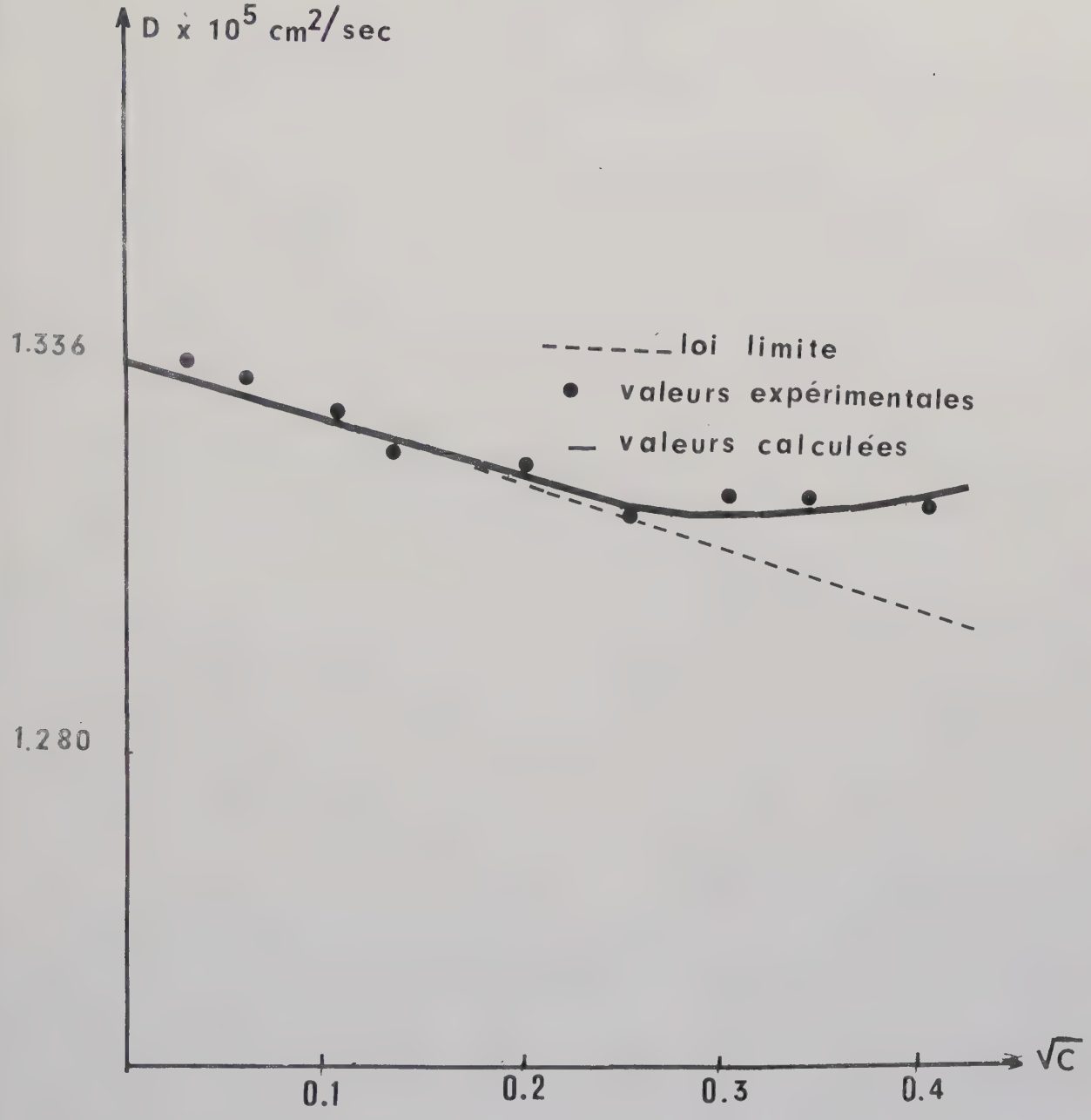
$$- k_j \frac{e_j^2 (1 - q^2)}{144 \pi n kT \omega_j \varepsilon q} K^2 \mathrm{Ln}\, C$$

$$+ k_j \left\{ - \frac{e_j^2 a^2}{6 \varepsilon kT} \left[1 - q + \frac{1}{3} q^2 - \frac{1}{3} q^3 + (1+q) (1-q^2) \right] + \frac{e_j^4 a (1-q)}{9 \varepsilon^2 k^2 T^2} \left[q^2 + q - 3/2 \right] \right.$$

$$+ \frac{e_j^2 a (1-q^2) a}{72 \pi n kT \omega_j \varepsilon q} \left[q + q^2/4 - (1 + q) \{0.5772 + \mathrm{Ln} (1+q)\} + \frac{3}{16} (11 - 9 q^2) \times \right.$$

$$\left.\left. \mathrm{Ln} \frac{(1 + q)}{(1 - q)} - \frac{1}{2} (1 + q) \mathrm{Ln} (K^2 a^2 / C) \right] \right\} K^3$$

$$- k_j \frac{e_j^2 (1 - q^2) (1 + q) a}{144 \pi n kT \omega_j \varepsilon q} K^3 \mathrm{Ln}\, C$$



DIFFUSION de l'ion Na^+ dans des solutions de NaCl

FIGURE 1

où $q^2 = \frac{|Z_1|}{|Z_2| + |Z_3|} \left(\frac{|Z_2| \lambda^\circ_2}{|Z_1| \lambda^\circ_2 + |Z_2| \lambda^\circ_1} + \frac{|Z_3| \lambda^\circ_3}{|Z_1| \lambda^\circ_3 + |Z_3| \lambda^\circ_1} \right)$

Z_1 est la charge du traceur dont on étudie la diffusion, Z_2 et Z_3 sont les charges des ions de l'électrolyte support. λ°_1 est la conductivité ionique à dilution infinie de l'ion traceur, λ°_2 et λ°_3 sont les conductivités ioniques à dilution infinie des ions de l'électrolyte support.

Ces expressions ont permis à TURQ de calculer la variation des coefficients de diffusion des ions avec la concentration dans l'hypothèse où ces ions sont présents à l'état libre non associé.

$$D = D_o (1 + SC^{1/2} + EC \text{ Ln } C + J_1 C + J_2 C^{3/2} + E_3 C^{3/2} \text{Ln } C)$$

Les coefficients S, J_1, E, J_2, E_3 sont donnés par les coefficients de l'équation de Δk_j. La difficulté réside dans la comparaison de cette équation avec un nombre suffisant de valeurs expérimentales précises dans le domaine convenable de concentration.

Une autre difficulté mineure provient de la condition des mobilités limites identiques. Cependant ce point n'est que de peu d'importance, en pratique, car les quelques termes qui ont été calculés complètement (c'est à dire même pour des mobilités différentes) ne montrent pas de variation importante lorsque les mobilités limites des ions sont de valeurs relatives très différentes.

Actuellement la théorie décrit correctement les valeurs observées des coefficients d'autodiffusion dans les solutions d'électrolyte 1-1. Comme exemple, nous présentons la courbe de la figure (1) pour le cas expérimental le mieux établi celui de l'ion Na^+ dans les solutions de Na Cl. (31)

Le traitement précédent donne la variation exacte du coefficient d'autodiffusion dans les solutions d'électrolytes ainsi que de la diffusion d'un ion traceur au sein d'un électrolyte support, les mobilités limites étant approximativement identiques.

Le fait le plus important dans ces expressions est que ces contributions supplémentaires en C (K^2) conduisent à des écarts positifs par rapport à la loi limite quand la concentration croit à partir de la concentration nulle.

Cet effet correspond au cas observé des halogénures alcalins dans l'eau.

2) Mobilité ionique et conductibilité :

Le calcul du champ de relaxation en conductivité ionique fait intervenir les mêmes equations de continuité qu'en autodiffusion, simplement la force agissante sur un ion de charge e_i est

$\vec{F}_i = e_i \vec{X}$ où X est le champ électrique extérieur appliqué, alors que dans le phénomène de diffusion, l'ion est soumis à une force agissante $F_i = - KT \text{ grad Log } C_i$ à laquelle l'ion répond par un coefficient de friction ζ_i.

La technique de calcul est voisine de celle employée en autodiffusion. Signalons simplement que les lois étendues n'ont pu être obtenues que pour les électrolytes symétriques, c'est-à-dire qu'elles ne concernent que la conductibilité ou les nombres de transport dans des milieux particulièrement simples.

Le cas des mélanges est malheureusement limité à la loi en $\sqrt{C}$.

Pour notre étude, nous avons besoin des termes relatifs à la conductibilité traités d'une manière complète et des termes de mobilité dans les solutions de mélanges d'électrolytes.

Nous allons donc donner les résultats complets pour la conductibilité.

En 1957 ONSAGER et FUOSS (48) ont présenté une loi de variation tenant compte des termes d'interaction d'ordre supérieur, l'électrolyte étant toujours supposé totalement dissocié, ils aboutissent à l'expression :

$$\Lambda = \Lambda_o - S C^{1/2} + EC \text{ Log } C + JC + J_2 C^{3/2}$$

qui a été développée par Fernandez PRINI (56), elle comprend l'effet d'électrophorèse qui ne se trouve pas en autodiffusion et est donnée par l'expression suivante :

$$\Lambda = \Lambda_o - SC^{1/2} + EC \text{ Ln } C + J_1 C - J_2 C^{3/2}$$

$$J_1 = \sigma_1 \Lambda_o + \sigma_2$$

$$J_2 = \sigma_3 \Lambda_o + \sigma_4$$

$$\sigma_1 = \left[(\kappa a b)^2 / 24\, C \right] \left[1.8147 + 2 \ln (\kappa a / C^{1/2}) + (2/b^3)(2b^2 + 2b - 1) \right]$$

$$\sigma_2 = \alpha\beta + \beta(\kappa a / C^{1/2}) - \beta \left[\kappa a b / 16 C^{1/2} \right] \left[1.5337 + (4/3b) + 2 \ln (\kappa a / C^{1/2}) \right]$$

$$\sigma_3 = \left[b^2 (\kappa a)^3 / 24\, C^{3/2} \right] \left[0.6094 + (4.4748/b) + (3.8284/b^2) \right]$$

$$\sigma_4 = \left[\beta (\kappa a b)^2 / 24\, C \right] \left[(2/b^3)(2b^2 + 2b - 1) - 1.9384 + \alpha\beta(\kappa a / C^{1/2}) \right]$$

$$+ \left[\beta (\kappa a)^2 / C \right] - \left[\beta b (\kappa a)^2 / 16\, C \right] \left[1.5403 + (2.2761/b) \right] - \left[\beta^2 \kappa a b / 16 \kappa C^{1/2} \right]$$

$$\left[4/3\, b - 2.2194 \right]$$

$b = (Ze)^2 / (a \varepsilon kT)$ — a est la distance minimale d'approche des ions

$$EC \ln C = \frac{K e^2}{16 \varepsilon kT} \left[\frac{2 K e^2 \alpha}{3 \varepsilon kT} - \beta C^{1/2} \right] \ln C$$

Pour une solution aqueuse à 25°

$$EC \ln C = (0.5326 \Lambda_c - 20.55) C \log C$$

Loi limite

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{3 \varepsilon kT} \frac{\kappa q K}{1 + \sqrt{q}} - \frac{F^2}{6 \pi \eta N} (|Z_1| + |Z_2|) K$$

$$= \Lambda^\circ - (\alpha \Lambda^\circ + \beta) \sqrt{C}$$

$$\alpha = \frac{Z_1 Z_2}{3 \varepsilon kT} \frac{e^2 q}{1 + \sqrt{q}} \frac{K}{\sqrt{C}}$$

$$\beta = \frac{F^2}{6 \pi \eta N} (|Z_1| + |Z_2|) \frac{K}{\sqrt{C}}$$

$q = \frac{1}{2}$ pour un électrolyte symétrique en conductivité.

3) Cas des mélanges :

Le calcul de l'effet de relaxation dans un mélange est un problème difficile dont il ne peut être question ici de donner une solution mathématique détaillée.

Le système d'équations aux dérivées partielles que représentent les équations de continuité est résolu par une méthode matricielle décrite pour la première fois par FUOSS et ONSAGER en 1932 et reprise d'une manière plus condensée par ONSAGER (1945) et ONSAGER et KIM en 1957 (53).

Signalons que QUINT a donné en 1972 (52) une solution formelle de ces équations comprenant les termes en $C^{3/2}$ mais qui n'a jamais été développée d'une manière explicite.

Dans un mélange à S composants, l'effet de relaxation ressenti par les ions de l'espèce i est donnée par ONSAGER :

$$-\frac{\Delta X_i}{X} = \frac{1}{3}\,\varepsilon^2 \sqrt{\frac{N\Pi}{250\,k^3}}\,\frac{\Gamma^{1/2}}{(D_o\,T)^{3/2}}\,Z_i'\,(1 - H^{1/2})$$

Cette expression fait intervenir la matrice H qui est très directement liée à l'expression matricielle du système d'équations de continuité. Ce système d'équations matricielles n'a jamais été utilisé dans la pratique pour un mélange de plus de 3 ou 4 composants. (57)

Dans notre travail, ne disposant donc pas d'une théorie suffisamment développée pour les mélanges d'électrolytes nous nous sommes contentés d'un calcul approché dans lequel nous appliquons les résultats obtenus dans le cas d'un traceur se déplaçant dans un excès d'électrolyte support.

4) Variation du coefficient d'autodiffusion dans le cas d'association ionique :

Les mesures de conductivité et de mobilité électrique, tant dans les sels fondus, que dans les solutions d'électrolytes de valence élevée dans l'eau, ou même de valence simple dans les milieux de basse constante diélectrique, ont conduit de nombreux auteurs à admettre l'existence d'associations. L'hypothèse la plus couramment admise dans ce cas est la présence de paires. Pour un sel AC s'ionisant en A^- et C^+ les paires A-C seront électriquement neutres et ne pourront participer au transport électrique. Ceci suppose que leur durée de vie est de l'ordre de grandeur de l'intervalle de temps minimum nécessaire à un déplacement discernable. En ce qui concerne la diffusion, de telles entités associées seront susceptibles d'un déplacement coordonné si leur

durée de vie est suffisante. Le coefficient d'autodiffusion étant la limite aux grands temps de l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des vitesses.

$$D = \lim_{t \to \infty} \int_0^t \langle V_x(\tau)\, V_x(0) \rangle \, d\tau$$

il sera nécessaire pour observer le processus de diffusion des paires, que les vitesses des deux ions qui les constituent restent voisines pendant un temps à peu près identique à celui des paires de conductivité, si cela n'était pas le cas, les vitesses des deux ions seraient "décorrélées" (disparition des paires de diffusion) et les ions rendus ainsi libres pourraient participer au transport du courant.

Dans ces conditions, il sera possible d'attribuer aux paires un coefficient de diffusion qui les caractérisera du point de vue de leurs propriétés de transport de la même façon que les coefficients de diffusion ioniques définissant le déplacement des ions libres.

Ce coefficient de diffusion des paires aura donc le sens d'une moyenne prise sur tous les états possibles d'une association AC susceptible de donner lieu à un déplacement coordonné de A et de C. Nous avons donc supposé l'existence de paires AC possédant un coefficient de diffusion propre et dont la proportion α à chaque concentration est donnée par une loi d'action de masse faisant intervenir la constante K de formation des paires.

Dans l'écriture de cette loi d'action de masse sont incluses les corrections d'activité données par la loi de Debye et Hückel pour des ions de tailles finies (distance minimale d'approche).

Le coefficient de diffusion sera donc pour chaque espèce ionique :

$$D_{A^-} = (1-\alpha)\, D^{\circ}_{A} - (1 + \Delta k_{A^-} / k_{A^-}) + \alpha D_p$$

$$D_{C^+} = (1-\alpha)\, D^{\circ}_{C^+} (1 + \Delta k_{C^+} / k_{C^+}) + \alpha\, D_p$$

Dans cette expression Dp est le coefficient de diffusion des paires et l'effet de relaxation $\Delta k/k$ est calculé compte-tenu de la force ionique réelle de la solution, c'est à dire en considérant seulement les ions libres.

Les expressions figurant dans ces équations sont fonctions des paramètres ajustables Dp, K et a.

En ce qui concerne la valeur a (distance minimale d'approche) dont l'origine dans nos équations est le potentiel électrostatique ψ au voisinage des ions, diverses interprétations ont été données.

Dans une première approche FUOSS l'a considérée comme la distance de 2 ions en contact et par conséquent comme un paramètre dépendant essentiellement des ions et non pas du solvant, plus récemment JUSTICE (54) a identifié cette distance a au paramètre q de BJERRUM $q = \frac{Z^2 e^2}{2\varepsilon kT}$ et par conséquent dans cette interprétation, la distance minimale d'approche ne dépend plus des ions, mais seulement de leur charge et du solvant.

Au-delà d'une certaine distance de l'ordre de q, les interactions sont essentiellement électrostatiques, en dessous de cette distance, les propriétés d'association se manifestent et la théorie de DEBYE et HUCKEL n'est plus valable.

L'interprétation de cette constante d'association a pu être tentée par JUSTICE d'une part (59) et par WACHTER d'autre part (60).

On peut dans un certain nombre de cas relier cette constante d'association à la taille des ions en effectuant éventuellement des corrections relatives à la solvatation. Cependant, en l'état actuel la variation de cette constante avec la température, c'est à dire l'enthalpie de formation des paires, n'est pas encore correctement prise en considération par ces modèles.

III/METHODES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION ET DES MOBILITES IONIQUES

A/ CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE DE LA DIFFUSION

1) Méthode du capillaire :

Parmi les différentes méthodes de mesure du coefficient de diffusion, celle du capillaire est l'une des plus employées. Elle consiste à utiliser un tube capillaire de section uniforme et de longueur connue. Le capillaire est rempli d'une solution d'électrolyte marquée par un indicateur isotopique de concentration initiale C_o. Le capillaire est alors plongé dans un bain inactif de même composition chimique et de volume très grand par rapport à celui du capillaire. Le capillaire est supporté par un panier en téflon animé par un mouvement de rotation. La vitesse du mouvement de rotation ne doit pas être trop lente pour éviter l'accumulation de l'indicateur radioactif à l'extrémité ouverte du capillaire. De même, elle ne doit pas être trop rapide pour éviter le phénomène de convection à l'extrémité ouverte du capillaire.

Après un temps t connu de diffusion, on mesure la concentration finale C_f de l'indicateur dans le capillaire et le rapport $\gamma = C_f/C_o$ permet de déterminer le coefficient de diffusion par intégration des lois de FICK.

Les phénomènes que nous étudions pourront être dans la plupart des cas caractérisés par un coefficient de diffusion D bien défini, mais la grandeur expérimentalement observable est le rapport de la concentration en isotope radioactif dans le capillaire, avant et après diffusion.

Nous allons maintenant décrire les méthodes d'intégration de l'équation de diffusion et le calcul du rapport γ dans le cas de l'autodiffusion simple.

2) Solutions de l'équation de FICK correspondant à la méthode du capillaire :

Intégration de l'équation de diffusion et calcul du rapport γ

Dans le cas de la diffusion linéaire, nous devons résoudre l'équation aux dérivées partielles suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{où} \quad C = C(x, t)$$

La résolution de cette équation dépend avant tout des conditions aux limites imposées.

a) Solution en série de Fourier.

Nous nous plaçons aux grands temps de diffusion, ce qui revient à considérer que la diffusion affecte toute la longueur du capillaire.

Pour le calcul, nous allons considérer des conditions expérimentales équivalentes à celles que nous avons adoptées : on suppose le capillaire de longueur double, ouvert à ses deux extrémités, ce qui revient à prolonger la distribution initiale jusqu'en 2 l, (l étant la longueur du capillaire).

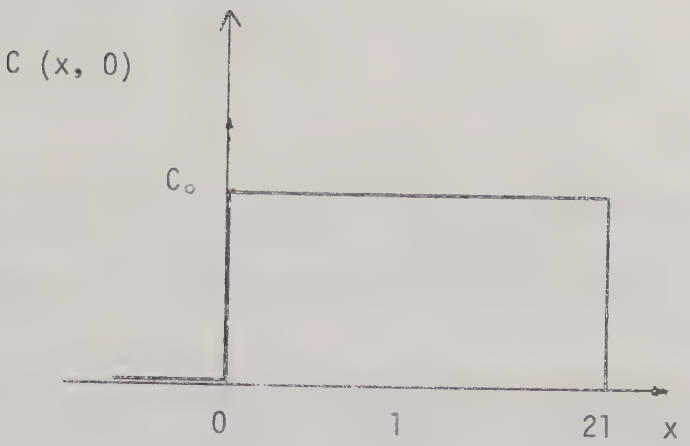
En prenant comme origine l'une des extrémités du capillaire, nous obtenons les conditions suivantes :

Conditions initiales : $C(x, 0) = C_0$

Conditions aux limites : $C(0, t) = 0$

$C(2\,l, t) = 0$

ce qui correspond à la distribution suivante :



Soit :

$$C(x,t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\,C_o}{(2k+1)\pi} \left(\sin\left[\frac{(2k+1)\pi}{2l}x\right]\right) e^{-\left[\frac{(2k+1)^2\,\pi^2 Dt}{4\,l^2}\right]}$$

γ est alors donné par = $\dfrac{\int_o^l C(x,t)\,dx}{\int_o^l C(x,0)\,dx}$ soit

$$\gamma = \frac{4}{(2k+1)\pi l} \sum_k \left(\int_o^l \sin\left[\frac{(2k+1)\,\pi x}{2l}\right] dx \; e^{-\left[\frac{(2k+1)\,Dt\pi^2}{4\,l^2}\right]}\right.$$

$$\gamma = \frac{8}{\pi^2} \sum_k \frac{e^{-\frac{(2k+1)^2\,\pi^2\,Dt}{4\,l^2}}}{(2k+1)^2} \left[\cos\left[(2k+1)\frac{\pi x}{2l}\right]\right]_o^l$$

Nous avons finalement :

$$\gamma = \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2k+1)^2\,2^2\,Dt}{4\,l^2}}}{(2k+1)^2}$$

Cette série converge rapidement et en se limitant aux deux premiers termes on obtient :

$$D = \frac{4\,l^2}{\pi^2\,t}\ \mathrm{Log}\ \frac{8}{\pi^2\gamma} + \frac{4\,l^2\,\pi^2\,\gamma}{9\,t.8^8}$$

l, est la longueur du capillaire

t, est le temps de diffusion

γ, est déterminé par les concentrations initiales et finales du traceur.

b) Solution dans le cas semi-infini.

Nous nous plaçons ici aux petits temps de diffusion, c'est à dire, nous considérons que le fond du capillaire n'est pas affecté par la diffusion.

Condition initiale : $C(x, 0) = C_o$

$C(0, t) = 0$

Conditions aux limites : $C(\infty, t) = C_o$

Posons $C'(x, t) = C_o - C(x, t)$

les conditions précédentes s'écrivent : $C'(x, 0) = 0$

$C'(0, t) = C_o$

$C'(\infty, t) = 0$

Pour résoudre l'équation de FICK : $\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ qui s'écrit maintenant :

$$\frac{\partial C'(x,t)}{\partial t} = -D\,\frac{\partial^2 C'(x,t)}{\partial x^2}$$

nous allons utiliser la transformation de LAPLACE par rapport au temps t : Nous obtenons ainsi :

$$C'(x,t) = C_o\ \mathrm{erf}\ \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \text{ soit } C(x,t) = C_o\ \mathrm{erf}\ \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

avec $\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2}\,du$

Le rapport γ est donné par :

$$\gamma = \frac{\int_0^l C(x,t)\,dx}{\int_0^l C(x,0)\,dx} = \frac{2}{l\sqrt{\pi}} \int_0^l dx \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2}\,du$$

$$\gamma = 1 - \frac{l}{a l \sqrt{\pi}} \quad \text{et} \quad (1-\gamma) = \frac{2\sqrt{Dt}}{l\sqrt{\pi}} \quad \text{d'où}$$

$$\boxed{D = \frac{l^2 \pi}{4t}(1-\gamma)^2 = 0{,}7854\ \frac{l^2}{t}\ (1-\gamma)^2}$$

3) Dispositif expérimental :

a) Les capillaires.

Les capillaires destinés à contenir la solution active sont en silice. Ces capillaires sont fermés à une extrémité par une soudure, le fond doit être aussi plat que possible afin que la longueur géométrique soit définie avec la plus grande précision possible.

Le diamètre est de l'ordre de 1 mm. La longueur des capillaires a été mesurée plusieurs fois à l'aide d'un cathétomètre avec une lunette grossissante, ce qui permet une précision de 0,005 cm. La longueur des capillaires ne doit pas dépasser 3 cm.

Le choix de la longueur et celui du diamètre du capillaire ne sont pas indépendants. Tout d'abord en ce qui concerne la longueur nous avons vu que pour un même rapport γ : l^2/t est une constante, ce qui signifie que le temps de diffusion croît comme le carré de la longueur. La durée idéale d'une expérience de diffusion est de l'ordre d'une journée. Ceci permet de ne pas avoir de problème concernant une définition trop précise de l'instant du début et de l'instant d'arrêt de l'expérience (durée suffisamment longue).

Par ailleurs, elle est adaptée au cas d'isotopes à période assez courte, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Cette valeur optimale du temps de diffusion nous conduit, étant donné l'ordre de grandeur du coefficient d'autodiffusion en solution

(10^{-5} cm^2/s) et la nécessité que le rapport γ soit de l'ordre de 0,5, à adopter une longueur de capillaire de 2 à 3 centimètres.

La longueur maximale compatible avec un comptage satisfaisant dans le cristal puits du compteur γ dont nous disposons est de 3 cm. Au-delà les comptages pourraient devenir imprécis. Nous avons adopté cette longueur qui nous impose en conséquence un choix du diamètre des capillaires.

Ce diamètre doit être suffisamment faible pour éviter la pénétration d'un flux convectif dans le capillaire, mais il ne peut pas être trop petit sinon les opérations de remplissage et de vidage seraient malaisées. Par ailleurs, le très grand rapport Surface/volume de ces capillaires risquerait de poser des problèmes de tension interfaciale et d'adsorption. Au-delà de 1,5 mm de diamètre, les phénomènes de convection perturbent d'une manière sensible le processus de diffusion ; en deçà de 0,5 mm de diamètre les problèmes de remplissage sont importants et les phénomènes de surface ne sont plus négligeables. Nous avons choisi un diamètre de 1 millimètre qui nous a donné des résultats satisfaisants dans tous les cas étudiés.

b) L'appareillage.

Le dispositif utilisé permet de réaliser les conditions aux limites choisies pour l'équation de diffusion. Les capillaires au nombre de 8 sont placés dans un panier de téflon supporté par une tige en acier inoxydable. (Figure 2)

L'ensemble est placé dans un tube de verre inactinique de 4 cm de diamètre contenant le bain inactif. Ce récipient plonge dans un bain d'huile, siliconée, bonne conductrice de la chaleur (huile SOLGIL). Elle est thermostatée à l'aide d'un régulateur enregistreur MECI à 25°C $\pm$ 0,01°C. Le système fonctionne avec une source froide déjà préthermostatée et la température du second étage est constamment mesurée par un thermomètre à résistance de platine MECI. Cette résistance est insérée dans un pont de WHEATSTONE dont l'équilibrage assure la température du bain d'huile par l'intermédiaire d'un système de chauffage à lampes.

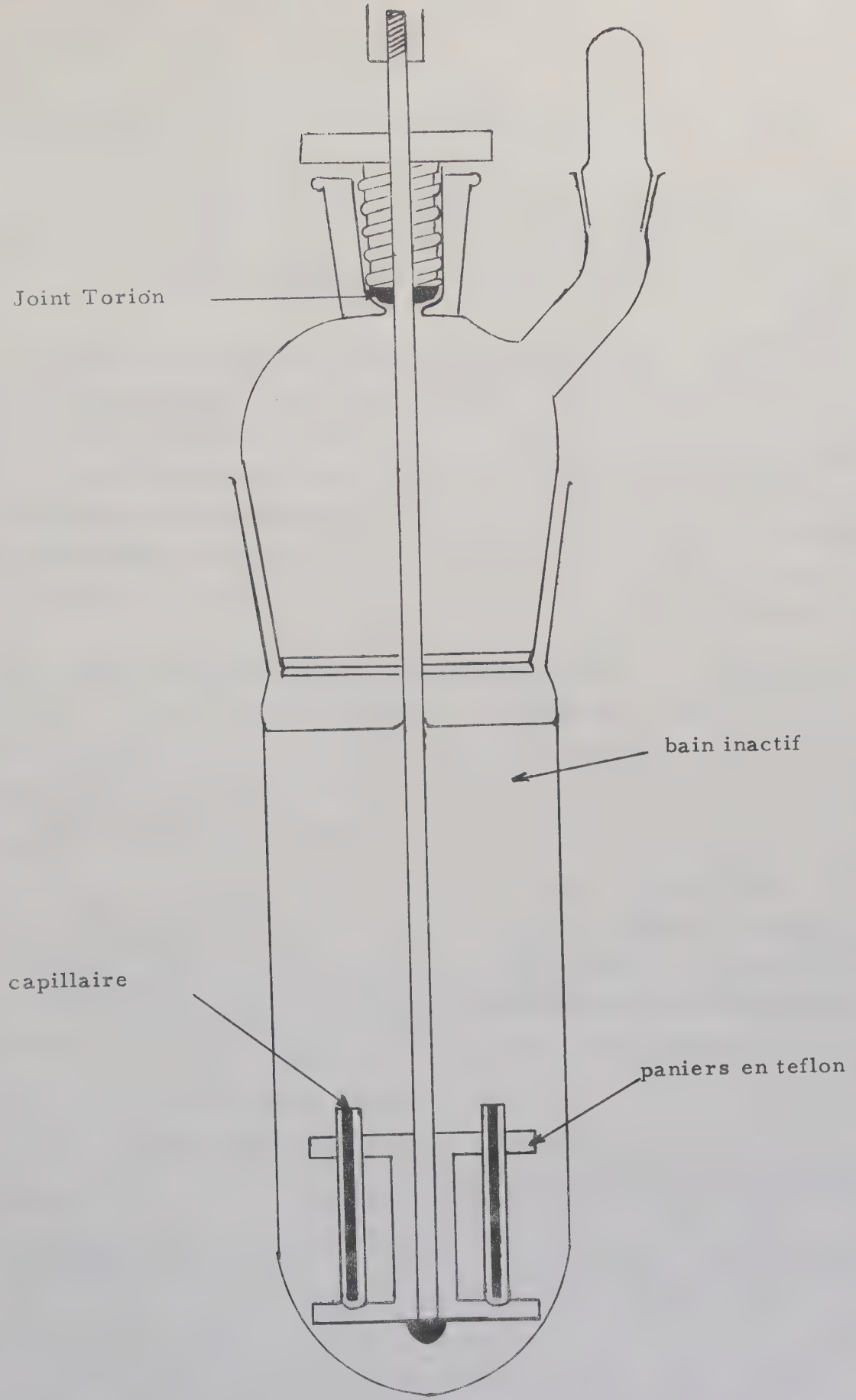


Figure 2
DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE DIFFUSION

c) Analyse des échantillons : les comptages.

Dans le cas d'indicateurs émetteurs γ, nous utilisons un compteur Nuclear Chicago à deux canaux muni d'un cristal puits en iodure de Sodium dopé au thallium (placé dans une salle climatisée). Les dimensions de ce puits sont de 4,7 cm de profondeur et de 1,5 cm de diamètre.

On mesure l'activité de l'échantillon déposé au fond du puits avant et après diffusion. On élimine la dérive de l'électronique en comparant chaque activité à celle d'un étalon scellé de l'élément étudié de même géométrie que l'échantillon. L'utilisation d'un étalon permet dans le cas de périodes relativement courtes de s'affranchir de la décroissance radioactive. Le bruit de fond doit être déduit à chaque comptage. L'activité de chaque échantillon est comptée pendant 5 cycles de 4 minutes.

Pertes en comptage γ : Si on compte un capillaire dans lequel la répartition de l'activité est homogène, une partie du rayonnement émis ne sera pas comptée. La perte correspondante dépendra de la longueur du capillaire par rapport à celle du cristal puits. Pour un même capillaire, le rapport de l'activité perdue par comptage à l'activité totale sera indépendant de cette dernière pourvu que la répartition de l'activité soit homogène.

Par conséquent les échantillons seront homogénéisés après diffusion, avant le comptage, pendant un temps de l'ordre du quart du temps de diffusion, ce qui nous permet de réaliser des conditions telles que les pertes d'activité par l'extrémité ouverte du cristal puits n'affectent pas de manière sensible des valeurs calculées pour le coefficient de diffusion.

d) Précision de la méthode du capillaire.

d-1) Détermination de la durée optimale de diffusion :

Nous utiliserons l'expression de D donné par le développement en série de FOURIER en nous limitant au premier terme :

Soit numériquement :

$$D = 0{,}40543 \frac{l^2}{t} \log \frac{0{,}81057}{\gamma}$$

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{1}{\log \frac{0{,}81057}{\gamma}} \times \frac{\Delta\gamma}{\gamma}$$

L'incertitude absolue $\Delta\gamma$ sur γ est sensiblement constante. Pour que $\frac{\Delta D}{D}$ soit minimum, il faut donc que $\gamma \log \frac{0{,}81057}{\gamma}$ soit maximum soit : $\log \frac{0{,}81057}{\gamma} = 1$ c'est à dire $\gamma \simeq 0{,}3$.

La longueur du capillaire est voisine de 3 cm. Les coefficients de diffusion variant de 2×10^{-6} cm^2/sec à $2\ 10^{-5}$ cm^2/sec, le temps de diffusion sera compris entre 1 et 4 jours suivant la valeur de D.

d-2) Causes d'erreur particulières à chaque isotope :

d-2-1/ Cas du Cs-137

Le Césium, élément alcalin lourd présente à l'état d'ion Cs^+ une tendance marquée à l'adsorption sur le pyrex particulièrement dans les mélanges hydroorganiques : eau-dioxanne.

Cependant, si l'on remplace le pyrex des capillaires par de la silice, cette tendance à l'adsorption est fortement diminuée, et en revêtant l'intérieur des capillaires d'une couche de silicone rhodorsil, il est possible de rendre cette adsorption indétectable jusque pour des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M.

d-2-2/ Cas du Brome-82

Nous n'avons pas détecté de phénomènes d'adsorption décelable dans le cas de Br-82 même pour des capillaires en pyrex non siliconés, quelles que soient les concentrations auxquelles nous ayons travaillé. Cependant le brome 82 étant un isotope de période relativement courte : 35,9 heures, il est nécessaire d'effectuer des expériences de diffusion pendant un temps plus court que pour un isotope de période longue. De même les comptages de radioactivité ne peuvent être poursuivis pendant tout le temps qui serait désirable. Il en

résulte une incertitude sur la détermination des activités qui joue en sens inverse de l'amélioration provenant de l'absence d'adsorption, particulièrement pour les solutions diluées, dont l'activité spécifique est nécessairement réduite.

d-2-3/ Cas de l'Argent-110m

Il s'agit de l'élément qui nous a posé le plus de problèmes en ce qui concerne les phénomènes d'adsorption qui sont liés au domaine des solutions diluées.

Nous n'avons pu descendre quel que soit l'électrolyte support utilisé à des concentrations inférieures à 10^{-3} M. Indépendamment des questions de la nature des capillaires (silice ou silice siliconnée), le pH et la nature des ions du milieu jouent un rôle essentiel.

Les conditions principales de cette étude sont les suivantes :

- D'une manière générale, l'adsorption croît avec le pH sauf si l'on opère en présence d'un coordinat susceptible de complexer l'ion Ag^+.
- En milieu neutre l'adsorption des ions radioactifs est très importante dès que la concentration globale en Ag^+ est inférieure à quelques 10^{-3} M.
- En milieu acide il est possible de travailler sans ajouter d'argent inactif dès que le pH est inférieur à 4 ou 5.

Nous voyons donc que toute expérience de diffusion mettant en oeuvre de l'Ag-110m devra être précédée par une analyse détaillée des conditions d'adsorption de cet isotope dans les conditions expérimentales envisagées.

Plus généralement, la mise en évidence du domaine dans lequel les phénomènes d'adsorption peuvent être négligés doit précéder toute étude d'autodiffusion mettant en oeuvre des isotopes radioactifs.

d-2-4/ Cas de l'Iode-131

L'iode 131 a une période de 8,06 jours qui permet des comptages commodes. Il ne présente aucun phénomène d'adsorption. Les seules difficultés sont des problèmes de stabilité chimique des solutions d'iodure. En pratique, nous effectuons des expériences de diffusion ne dépassant pas deux jours dans des récipients en verre inactinique pour des solutions désaérées par courant d'argon.

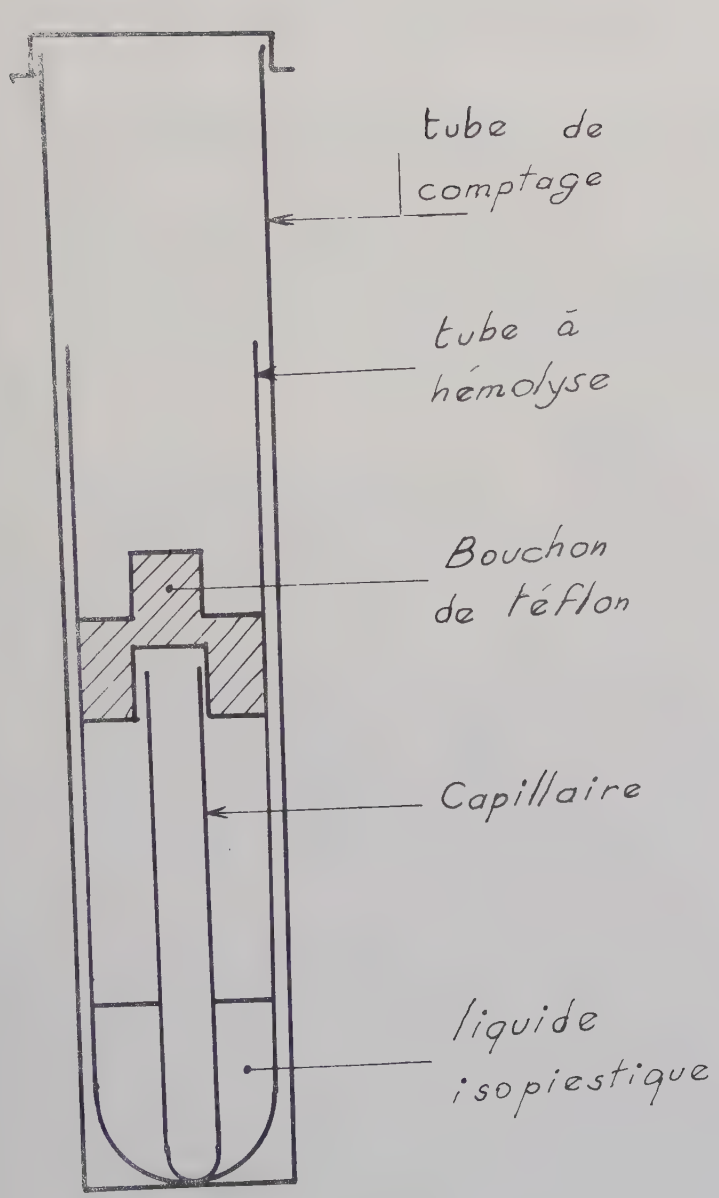

tube de
comptage
tube à
hémolyse
Bouchon
de téflon
Capillaire
liquide
isopiestique

Figure : 3

d-3) Problème d'évaporation du solvant :

Nous avons été conduits à adapter des bouchons en téflon à l'extrémité ouverte des capillaires lors des comptages afin d'éviter l'évaporation. Pour créer une tension de vapeur suffisante, on a introduit dans le tube à hémolyse une solution de même concentration que celle utilisée pour la diffusion. Ceci nous a donné un résultat satisfaisant (méthode isopiestique) (figure 3).

d-4) Préparation des solutions de solvants :

Le dioxanne utilisé est un produit MERCK "SUPRAPUR" pour analyse contenant 0,1 % d'eau. Ce dioxanne a été desséché sur tamis moléculaire 4 A (des mesures de constante diélectrique ont été faites après séchage et n'ont pas permis de déceler de traces d'eau résiduelles).

B/ CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE DES MOBILITES

1) Electrophorèse sur papier :

Dans cette technique on fait migrer une zone initiale d'un isotope sur une distance l et on observe la répartition finale de l'isotope. L'équation du phénomène a été vue au chapitre précédent. Plusieurs expériences d'électromigration sur papier ont été effectuées par BONNIN et CHEMLA (28).

Dans ces expériences les phénomènes d'adsorption jouent un rôle plus considérable encore que dans la diffusion. Les interactions des ions avec le support d'électrophorèse sont d'autant plus marquées que leur concentration est faible et qu'il s'agit d'ions de métaux lourds ou multiplement chargés.

Une méthode commode pour détecter l'existence de telles interactions est la chromatographie sur papier d'une solution contenant ces ions.

On opère de la manière suivante :

On dépose sur une bande de papier vertical des isotopes des ions radioactifs dont on veut étudier l'adsorption et on entraîne ensuite ces ions par un flux de la solution à étudier.

On mesure en fin d'expérience le déplacement des ions déposés initialement par rapport au déplacement du front du solvant (figure 4).

Ces tests nous ont montré que pour les ions alcalins que nous prenons comme référence, il n'y avait aucune adsorption quelle que soit la nature et la concentration du milieu dès que celle-ci dépasse 10^{-3} M.

En ce qui concerne l'Argent 110 l'adsorption dépend de la nature du milieu et en particulier de la présence au sein de la solution d'un ion susceptible de le complexer.

Cette adsorption est décelable en milieu chlorure dès que la concentration en chlorure est inférieure à $5\ 10^{-2}$M.

En ce qui concerne les bromures et les iodures le phénomène est moins marqué et il n'est pas possible de détecter l'adsorption par chromatographie pour des concentrations supérieures à quelques 10^{-2} M.

En milieu cyanure cette limite est abaissée aux environs de $5\ 10^{-3}$ M. Il est à remarquer qu'en milieu nitrate d'argent, la limite est du même ordre de grandeur qu'en milieu cyanure. Mais si l'on étudie la rétention de l'argent radioactif par le papier en l'absence d'ions complexants ou d'un excès d'argent, on constate une fixation forte de l'argent sur les supports lorsque la concentration en électrolyte est inférieure à 10^{-1} M.

2) Appareillage :

Cette étude a été effectuée par électrophorèse, sur bande de papier d'acétate de cellulose. Le papier utilisé est de marque WHATMAN (N° SS 2043 a,fin et, SS 2043 b, épais). Nous avons vérifié que ce papier ne retenait, aux concentrations employées, ni l'argent, ni les autres ions indicateurs (Na-22, Cs-137).

L'appareil d'électrophorèse utilisé, est un Phérograph - Francfort, susceptible de fournir une tension stabilisée variable entre 0 et 3000 volts, l'intensité étant comprise entre 5 et 80 mA.

La longueur des bandes de papier est de 59 cm et leur largeur 3,5 cm. Les bandes sont imprégnées de solution et thermostatées dans l'appareil d'électrophorèse dont la température est voisine de 5°C. Les indicateurs sont ensuite déposés sur la bande, à l'aide d'un dispositif d'application, permettant d'obtenir des sources fines bien définies.

La mobilité de l'argent est déterminée par rapport à un ou plusieurs ions de référence. L'expérience est conduite de la manière suivante :

On réalise sur la même bande et en même temps que la migration de l'argent, la migration d'un ion dont la mobilité est connue dans les conditions expérimentales.

L'ion de référence est en général l'ion Na^+ mais dans un certain nombre de cas nous avons utilisé comme référence supplémentaire l'ion Cs^+.

3) Analyse des échantillons : Comptage

La détermination des zones actives sur les bandes d'électrophorèse a été effectuée par plusieurs techniques différentes.

- Tout d'abord, on peut déterminer le centre de gravité de chacune d'entre elles par découpage et comptage de chaque fraction (24, 25, 26, 61, 62) Cette opération a été conduite à l'aide d'un compteur γ à passeur automatique d'échantillons NUCLEAR-CHICAGO

- Nous avons parallèlement effectué des autoradiographies de bandes d'électrophorèse sur film KODIREX (film à double couche KODAK). Ces autoradiographies permettent de déterminer la position de chaque zone active et de controler leur régularité.

- La localisation des zones de migration sur bandes d'électrophorèse a été également réalisée par l'enregistrement de la radioactivité le long de la bande, à l'aide d'un compteur proportionnel BERTHOLD, à circulation de méthane, animé d'un mouvement de translation horizontale, permettant d'explorer les différentes portions de la bande d'électrophorèse. Le nombre de désintégrations enregistré est proportionnel à l'angle solide sous lequel le rayonnement de la source parvient au détecteur. Cet appareil est muni d'une fente de largeur 1 mm et de longueur 36 mm, disposée perpendiculairement à l'axe de la bande.

On enregistre simultanément, en fonction du déplacement de la fente le long de la bande, le taux de radioactivité (apparition d'un "pic" sur l'enregistrement pour chaque zone active) et la courbe intégrale qui permet ensuite de déterminer avec précision le barycentre de chaque zone. (figure 5)

Chaque bande d'électrophorèse a été analysée à l'aide de l'enregistreur BERTHOLD, une autoradiographie permettant de contrôler l'homogénéité de chaque zone active.

Une bande sur trois a été découpée pour obtenir les centres de gravité des taches. Dans le cas du découpage de la bande, le centre de gravité de la zone active est déterminé par la formule

$$X_m = \frac{\Sigma\, X_i\, p_i}{\Sigma\, p_i} \qquad \text{pour chaque tache}$$

X_i abscisse de la ième fraction
p_i activité de la ième fraction.

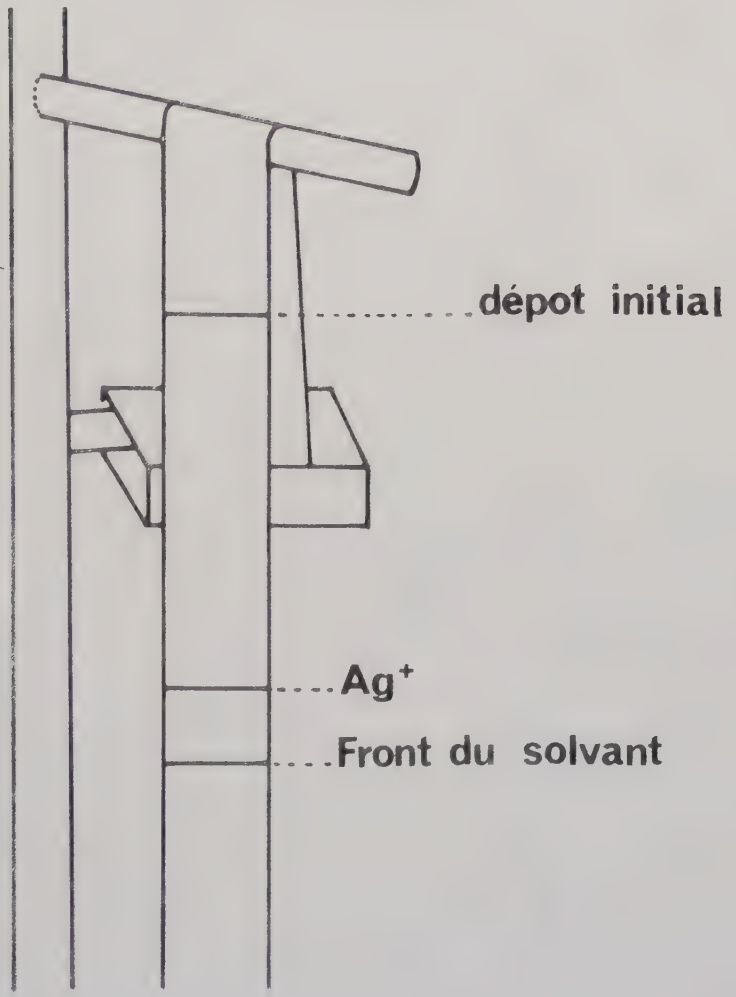


Fig 4

Detection des zones actives

(Enregistreur "BERTHOLD")

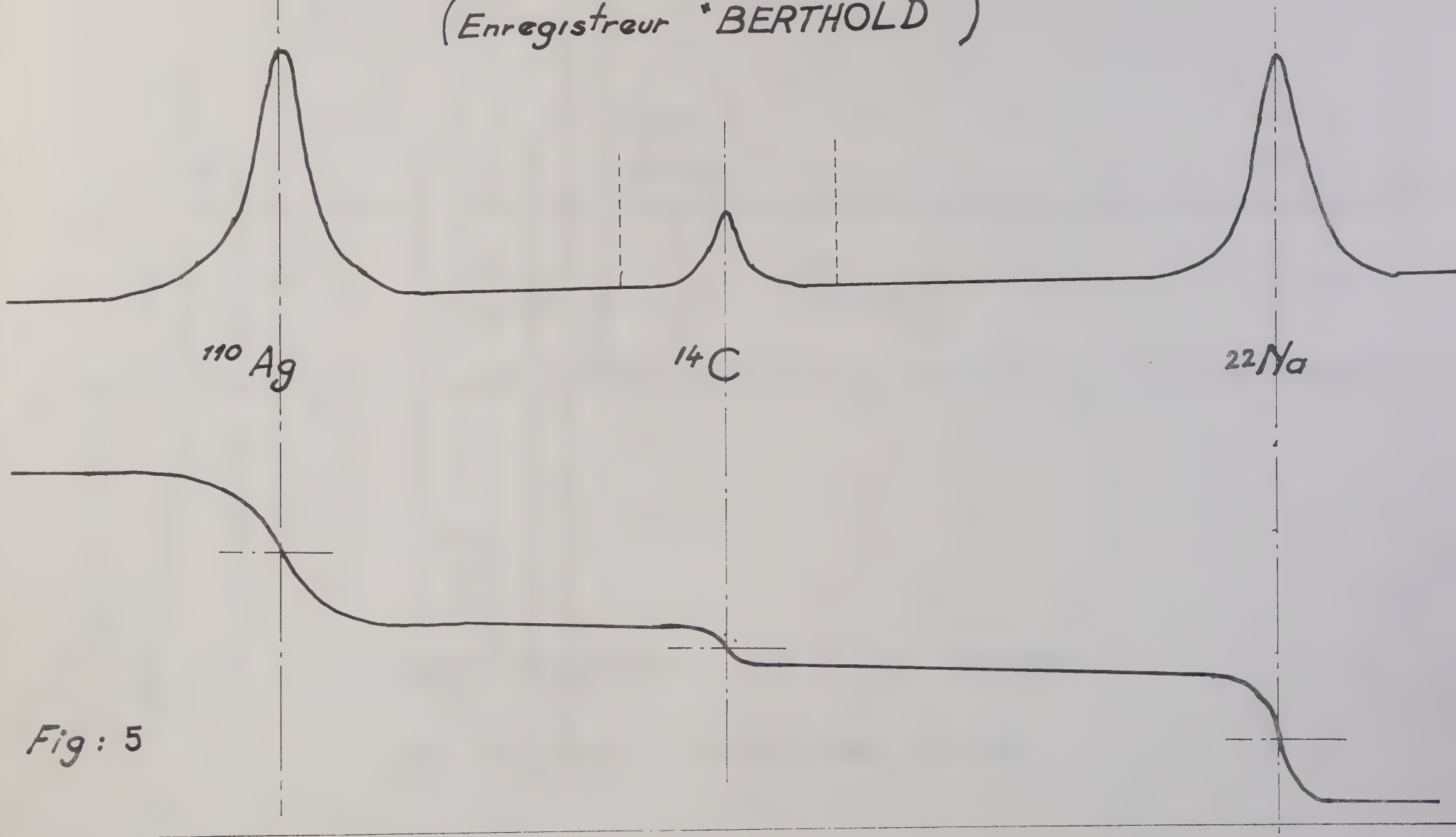


Fig : 5

Toutes ces méthodes nous ont donné des résultats concordants et la reproductibilité des expériences est satisfaisante. La précision sur la détermination de la mobilité relative des ions n'est limitée que par la définition des zones actives et avoisine 3 %.

La mobilité relative de l'ion argent est donnée par le rapport des déplacements des zones radioactives de l'argent et de l'ion de référence. Suivant le milieu, l'argent se déplacera vers la cathode, dans le même sens que l'ion de référence, ou vers l'anode, en sens opposé.

L'absence de translation globale du liquide (électroosmose) pendant l'expérience, est contrôlée par un dépôt de glucose marqué au carbone 14, appliqué en même temps que les indicateurs radioactifs.

Toutes les expériences sont réalisées de manière à ce que les indicateurs se déplacent sur la même bande sans jamais interférer les uns avec les autres. (figure 6)

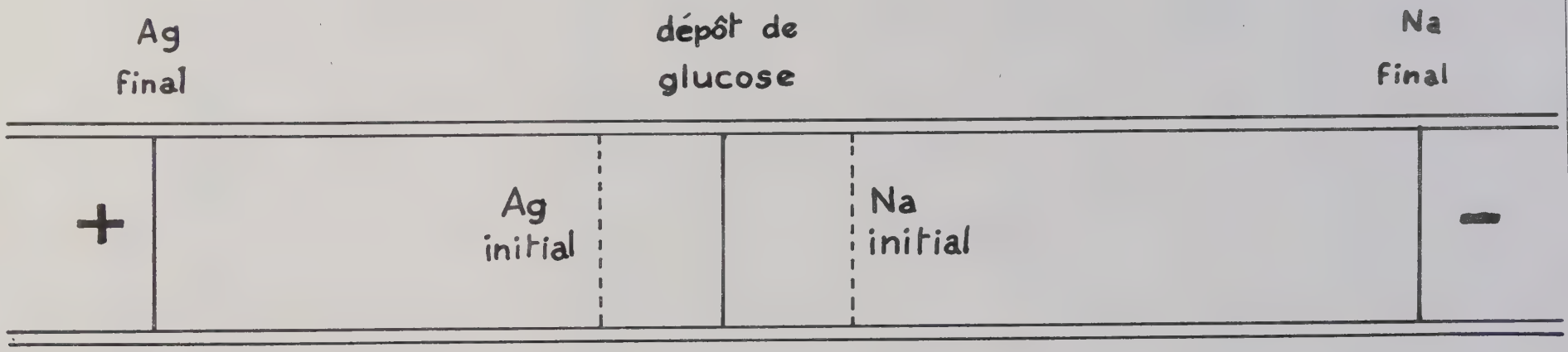


fig.6 migration de l'ion Argent en solution d'halogénure alcalin.

IV/APPLICATION A L'ETUDE DE L'ASSOCIATION IONIQUE DANS LES SOLUTIONS D'ELECTROLYTE

A/ ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELATION AUTODIFFUSION CONDUCTIBILITE DANS LES SOLUTIONS HYDROORGANIQUES DE BROMURE DE CESIUM

Les lois de variation avec la concentration des coefficients de transport ont été rappelées dans un chapitre précédent.

Les points les plus importants qui résultent des théories correspondantes sont les suivants :

- d'une part la théorie étendue de l'autodiffusion développée par TURQ n'est valable que pour un électrolyte symétrique dont les ions présentent des mobilités limites identiques.
- d'autre part, les informations structurales essentielles qui peuvent être obtenues à partir des mesures d'autodiffusion et de conductibilité correspondent au cas des associations ioniques, c'est à dire quand les interactions électrostatiques ne sont plus seules présentes en solution.

Ces remarques nous permettent de définir la méthode d'étude des associations ioniques à l'aide des lois étendues de l'autodiffusion et de la conductibilité.

En choisissant un électrolyte symétrique de mobilités ioniques limites, pratiquement identiques dont le comportement électrostatique "normal" sera vérifié dans l'eau, nous étudierons ensuite la modification de la structure et des interactions au sein du milieu par addition d'un solvant organique dont l'un des effets sera l'abaissement

de la constante diélectrique moyenne ce qui augmentera l'intensité des forces coulombiennes et favorisera par conséquent la formation des associations.

Pour plus de simplicité il est souhaitable que le système étudié le soit non seulement en ce qui concerne l'autodiffusion ionique mais aussi pour les autres propriétés de transport : conductibilité et nombres de transport.

Un système présente tous ces avantages :

- le Bromure de Césium dans des mélanges eau-dioxanne de proportions variables en dioxanne.

Par ailleurs, les isotopes Cs-137 et Br-82 sont des émetteurs γ faciles à obtenir dans des conditions de pureté satisfaisante et sont d'un emploi assez commode même en solution diluée, en raison de l'activité spécifique élevée des échantillons disponibles.

Nous présenterons dans cette étude nos résultats d'autodiffusion des ions Cs^+ et Br^- dans des solutions de Cs Br allant de l'eau pure au mélange 82,82 % de dioxanne et nous les comparerons aux résultats de conductivité.

L'ensemble des valeurs expérimentales est présenté dans les tableaux A(I) A(II) et A(III). et respectivement sur les courbes C_1, C_2 et C_3.

a) Vérification de la relation de NERNST-EINSTEIN à dilution infinie :

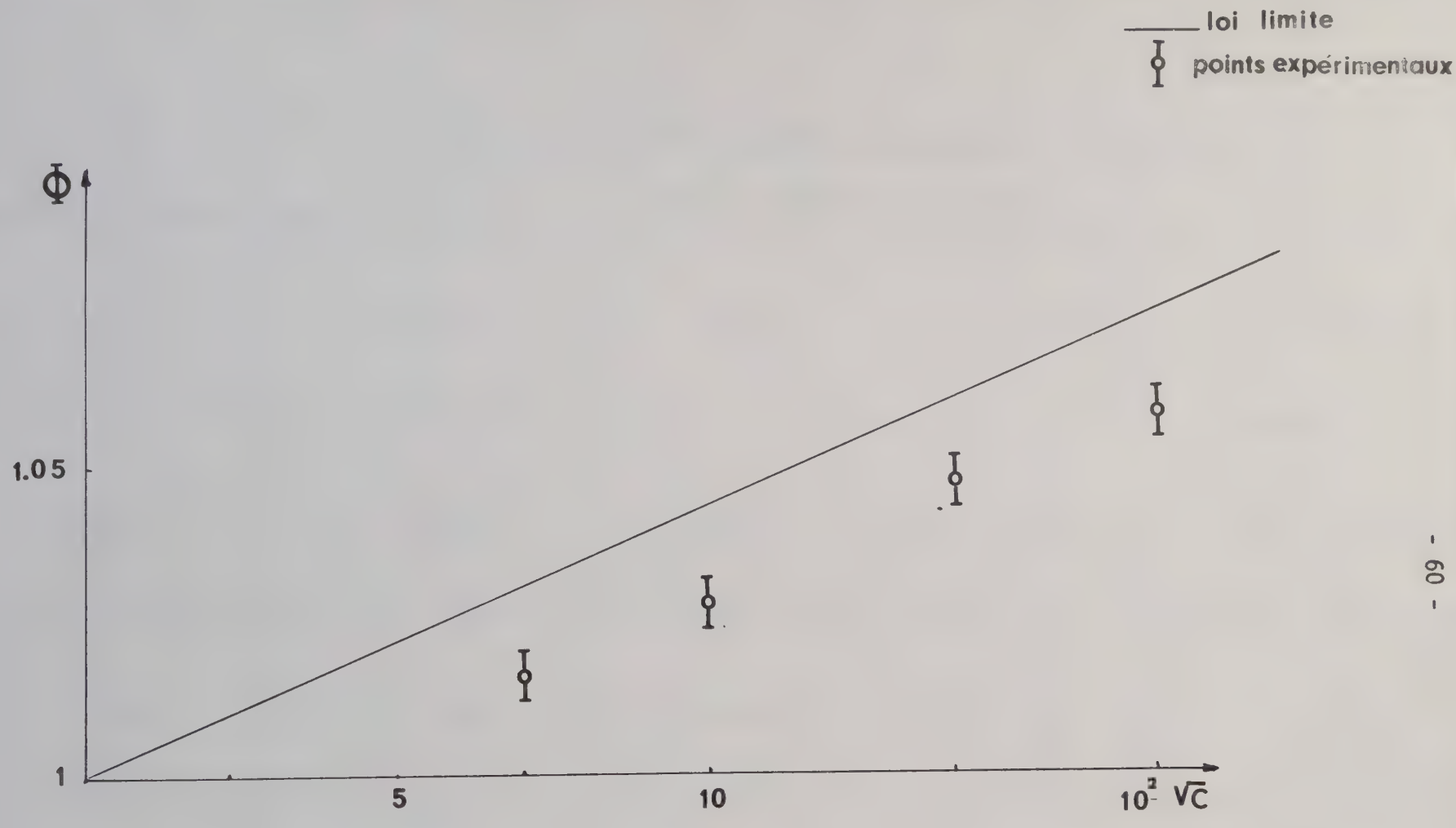
Nos résultats vont être discutés suivant la méthode développée initialement par TURQ, LANTELME et CHEMLA. Cette méthode d'interprétation, qui a été d'ailleurs très étayée par nos résultats expérimentaux, ne peut être décrite sans faire référence aux divers systèmes qui ont pu être étudiés grâce à elle et il n'est pas possible de considérer isolément le seul cas de CsBr, qui représente une contribution inséparable des autres travaux sur ce sujet.

Signalons d'ailleurs que la méthode d'interprétation que nous allons examiner maintenant a été développée pour l'essentiel postérieurement à nos premiers travaux expérimentaux. (63)

TABLEAU A I

ETUDE DE LA RELATION DE NERNST-EINSTEIN DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE CsBr

Cs Br, C mole/l	$5,10^{-3}$	10^{-2}	$2,10^{-2}$	$3,10^{-2}$
$(D^+ + D^-) \times 10^5$ cm^2 sec^{-1}	4,193	4,00	3,993	3,940
Λ	148	146,30	143	140
$\varphi_{obs} = \frac{(D^+ + D^-)/\Lambda}{2,6612 \times 10^{-7}}$	1,016	1,028	1,0492	1,057
φ (ONSAGER) (loi limite)	1,029	1,042	1,061	1,076



VARIATION de Φ du CsBr en Solution Aqueuse

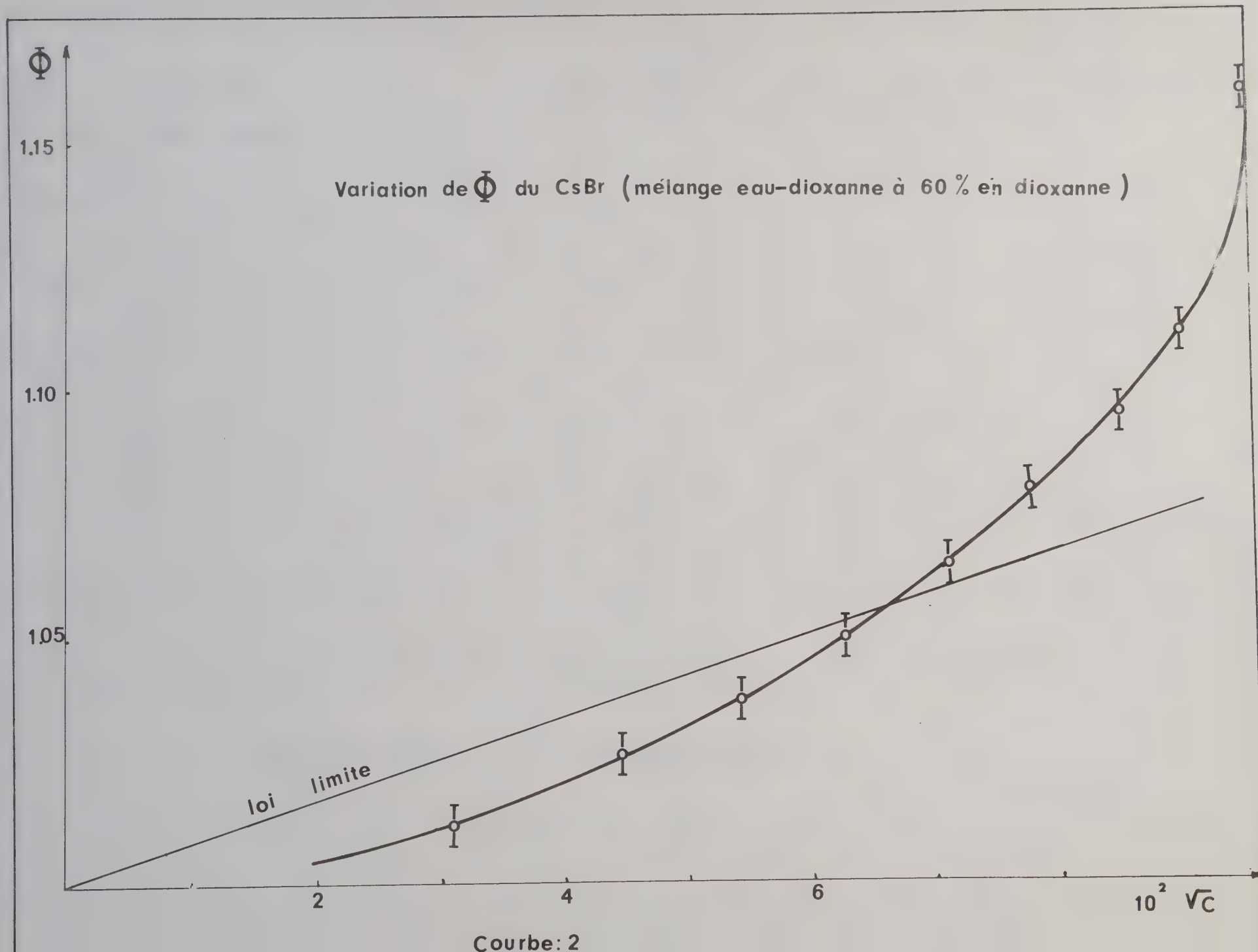
Courbe : 1

TABLEAU AII

ETUDE DE LA RELATION DE NERNST-EINSTEIN $\varepsilon = 27,3$ $100\eta = 1,9$

DANS DES SOLUTIONS DE CsBr DANS UN MELANGE DE SOLVANTS (60% DIOXANNE + 40% D'EAU)

CsBr, Cmole/l	10^{-3}	2.10^{-3}	3.10^{-3}	4.10^{-3}	5.10^{-3}	6.10^{-3}	8.10^{-3}	10^{-2}	$2,5.10^{-2}$	5.10^{-2}
$^{137}Cs, D^{+} \times 10^{6}$ cm^2/s	6,64	6,53	6,37	6,36	6,33	6,17	6,00	5,95	5,80	5,75
$^{82}Br, \bar{D} \times 10^{6}$ cm^2/s	6,70	6,60	6,55	6,50	6,40	6,26	6,30	6,50	5,85	5,80
Λ	50,40	48,06	46,84	46,07	44,90	43,70	42,60	41,45	36,70	33,12
$\varphi_{obs} = \frac{(D^{+} + D^{-})/\Lambda}{RT/F^2 Z}$	1,009	1,026	1,036	1,049	1,065	1,068	1,085	1,101	1,193	1,310
φ ONSAGER (loi limite)	1,026	1,037	1,045	1,052	1,058	1,064	1,074	1,083	1,1316	1,186

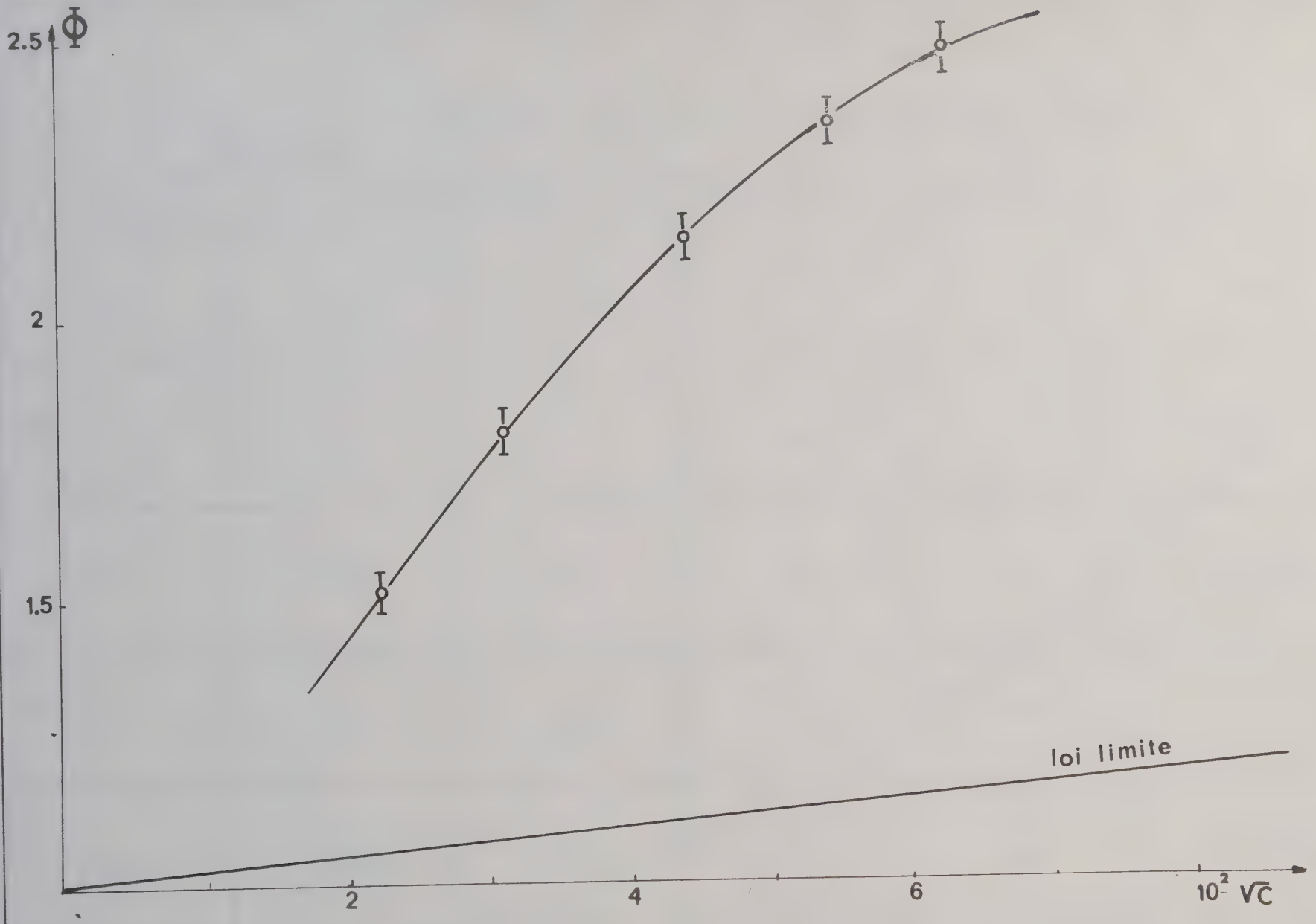

Φ
1.15
1.10
1.05
Variation de Φ du CsBr (mélange eau-dioxanne à 60 % en dioxanne)
loi limite
2
4
6
10² √C

Courbe: 2

TABLEAU AIII; Etude de la relation de NERNST-EINSTEIN $\varepsilon = 10,19$ $100\eta = 1,618$

Solutions de Cs Br dans un mélange de solvants (82, 82 % dioxanne + 17,18 %)

CsBr, C mole/l	5.10^{-4}	10^{-3}	2.10^{-3}	3.10^{-3}	4.10^{-3}
$^{137}Cs\ D^{+} \times 10^{6} cm^{2}/s$	2, 69	2, 64	2, 53	2, 11	2, 03
$^{82}Br\ D^{-} \times 10^{6} cm^{2}/s$	3, 73	3, 68	3, 41	3, 40	3, 37
Λ	13, 80	12, 80	10, 20	9, 00	8, 20
$\varphi_{obs} = \frac{(D^{+}+D^{-})/\Lambda}{RT/F^{2}}$	1, 523	1, 793	2, 142	2, 351	2, 479
φ ONSAGER (loi limite)	1, 064	1, 098	1, 159	1, 219	1, 282



Variation de Φ du CsBr (mélange eau-dioxanne à 82.82 % en dioxanne)

Courbe : 3

Nous présenterons donc l'ensemble de cette analyse dans le cadre particulier de ce travail, étant entendu que notre contribution n'a porté que sur l'étude des propriétés des solutions hydroorganiques de CsBr.

Nous avons comparé nos résultats de mesure de coefficient d'autodiffusion aux autres propriétés de transport des solutions d'électrolytes.

En ce qui concerne la conductivité, la relation d'EINSTEIN relie à dilution infinie la valeur limite du coefficient d'autodiffusion d'un ion à la mobilité. En appelant Λ° la conductivité limite de l'électrolyte et $D_+^\circ + D_-^\circ$ la somme des coefficients d'autodiffusion de l'anion et du cation, la relation d'EINSTEIN s'écrit :

$$\frac{D_+^\circ + D_-^\circ}{\Lambda^\circ} = \frac{RT}{ZF^2}$$

où F est le Faraday.

Pour une concentration C, les valeurs des coefficients d'autodiffusion seront D_+ et D_- et la conductivité Λ, le rapport :

$$\Phi = \frac{(D_+ + D_-)\ /\Lambda}{(D_+^\circ + D_-^\circ)\ /\Lambda_o} = \frac{(D_+ + D_-)\ /\ \Lambda}{RT\ /\ F^2}$$

chiffrera les écarts à la relation NERNST-EINSTEIN.

Nous avons calculé le rapport Φ pour CsBr en solution aqueuse, ainsi que d'autres halogénures alcalins également en solution dans l'eau. Nous nous sommes limités aux concentrations les plus basses de manière à mettre en évidence le comportement de ce rapport expérimental Φ pour des solutions aussi diluées que possibles.

Nous constatons que pour les concentrations les plus faibles (entre 10^{-4} M et quelques 10^{-3} M), ce rapport Φ est égal à 1 à plus ou moins 1,5 % près, ce qui correspond à la somme des incertitudes provenant des mesures sur chacun des coefficients d'autodiffusion, l'incertitude sur la conductibilité qui est de quelque millièmes apparaissant comme négligeable , par rapport à celle des mesures d'autodiffusion.

Dès que la concentration s'élève et parvient aux environs de 10^{-2} M, Φ devient légèrement supérieur à 1, de l'ordre de 1,05 ; cette différence étant significative à la précision des mesures expérimentales. (Tableau AIV)

C mole/l	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02
Φ CsBr	0.982		1.016	1 028	1.049
Φ NaF		1.004		1 057	
Φ NaCl		1 007		1,042	1.068

TABLEAU A IV

Deux conclusions s'imposent donc à la suite de cette étude :

- d'une part, la relation de NERNST-EINSTEIN se vérifie à la précision des mesures près, pour les plus grandes dilutions réalisées.
- lorsque la concentration s'élève des écarts systématiques apparaissent entrainant une valeur de Φ supérieure à 1 pour les électrolytes 1-1 en solution aqueuse.
- le caractère rigoureux de la relation de NERNST-EINSTEIN est donc établi pour les solutions aqueuses très diluées d'halogénures alcalins, ce qui nous permet de la considérer comme une limite parfaitement déterminée que doit atteindre le rapport des coefficients de transport à dilution infinie.

Nous nous proposons maintenant d'interpréter les écarts à cette relation de NERNST-EINSTEIN qui se produisent dès que la concentration ionique du milieu n'est plus négligeable.

b) Loi limite et loi étendue sans association en solution aqueuse :

Les théories des interactions électrostatiques permettent de prévoir de tels écarts dans le domaine de validité des lois limites en $\sqrt{C}$ pour le coefficient d'autodiffusion et la conductivité globale, c'est à dire pour des concentrations inférieures à quelques 10^{-2} M.

Dans le cas de l'autodiffusion, la diminution en fonction de la concentration est due uniquement à l'effet de relaxation alors que dans le cas de la conductivité, au terme de relaxation, s'ajoute une contribution provenant de l'effet électrophorétique, ce qui explique la diminution relative plus rapide de la conductivité quand la concentration augmente. La diminution de vitesse de chaque ion causée par l'effet électrophorétique est constante quel que soit l'ion considéré, c'est à dire que cet effet sera d'autant plus important en valeur relative que l'ion se déplacera plus lentement.

La loi limite de FUOSS-ONSAGER est, dans le cas d'un électrolyte 1-1

$$(2)\quad \Lambda = \Lambda_\circ - \left(\frac{e^2}{3\varepsilon kT}\ \Lambda_\circ\ \frac{q}{1+\sqrt{q}} + \frac{2F^2}{6\pi\eta N}\right) K$$

où K est le paramètre DEBYE-HUCKEL $K^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}\ (C_i Z_i^2 + C_j Z_j^2)$

Soit : $\Lambda = \Lambda_\circ \left[1 - \frac{K e^2}{3\varepsilon kT}\left(\frac{q}{1+\sqrt{q}} + \frac{\varepsilon RT}{\pi\eta \Lambda^\circ}\right)\right]$

La loi limite d'Onsager relative aux coefficients dediffusion est :

$$(3)\quad D_+ + D_- = \frac{kT}{e}\left[U_i^\circ\ \left(1 - \frac{K e^2}{3\varepsilon kT}\left(1 - \sqrt{d(U_i^\circ)}\right)\right) + U_j^\circ\ \left(1 - \frac{Ke^2}{3\varepsilon kT}\left(1 - \sqrt{d(U_j^\circ)}\right)\right)\right]$$

où l'indice i est relatif au cation et l'indice j à l'anion.
Soit en posant $F\ (U_i^\circ + U_j^\circ) = \Lambda$

$$D_+ + D_- = \frac{kT}{eF}\Lambda_\circ \left\{ 1 - \frac{K e^2}{3\varepsilon kT}\left[1 - \frac{U_i^\circ \sqrt{d\,(U_i^\circ)} + U_j^\circ \sqrt{d\,(U_j^\circ)}}{u_i^\circ + U_j^\circ} \right] \right\}$$

il vient donc

$$\Phi = \frac{1 - \frac{K e^2}{3\varepsilon kT}\left[1 - \left\{ \Lambda_i^\circ \sqrt{d\,(U_i^\circ)} + \Lambda_j^\circ \sqrt{d\,(U_j^\circ)} \right\} / \Lambda_\circ \right]}{1 - \frac{K e^2}{3\varepsilon kT}\left[\frac{q}{1+\sqrt{q}} + \frac{\varepsilon RT}{\Pi\eta\Lambda_\circ} \right]}$$

Soit au 1er ordre en K, c'est à dire dans le domaine d'application de la loi limite

$$(4) \qquad \Phi = 1 + \frac{K e^2}{3\varepsilon kT}\left\{ \frac{q}{1+\sqrt{q}} - 1 + \frac{\left(\Lambda_i^\circ \sqrt{d\,(U_i^\circ)} + \Lambda_j^\circ \sqrt{d\,(U_j^\circ)}\right) + \frac{\varepsilon RT}{\Pi\eta\Lambda_\circ}}{\Lambda_\circ} \right\}$$

le terme $$X = \frac{q}{1+\sqrt{q}} - 1 + \frac{\left(\Lambda_i^\circ \sqrt{d\,(U_i^\circ)} + \Lambda_j^\circ \sqrt{d\,(U_j^\circ)}\right)}{\Lambda_\circ}$$

qui correspond à l'effet de relaxation, est très faible et la contribution essentielle vient du terme électrophorétique :

$$\gamma = \frac{2\,RT}{\Pi\eta\Lambda_\circ}$$

En posant $$r = \frac{\Lambda_+^\circ}{\Lambda_-^\circ} = \frac{U_+^\circ}{U_-^\circ}$$

Il vient :

$$\Phi = 1 + \frac{K e^2}{3\varepsilon kT}\left\{ \frac{q}{1+\sqrt{q}} - 1 + \left(\frac{r\sqrt{(3+r)} + \sqrt{(3r+1)}}{2\,(1+r)^{3/2}} \right) + \frac{\varepsilon RT}{\Pi\eta\Lambda_\circ} \right\}$$

Soit pour un électrolyte 1-1 en solution aqueuse à 25°C (q = 0,5)

$$\Phi = 1 + \sqrt{C}\left\{ 0{,}7852\ (0.2929 - 1 + \left[\frac{r\sqrt{(3+r)} + \sqrt{(3r+1)}}{2\,(1+r)^{3/2}} \right]) + \frac{60{,}64}{\Lambda^\circ} \right\}$$

qui est de la forme $$\Phi = 1 + \sqrt{C}\ \left\{ X' + \gamma' \right\}$$

Le terme X est nul si les mobilités limites des 2 ions de l'électrolyte sont identiques. Même quand il n'en est pas ainsi l'effet de relaxation de conductivité est toujours voisin de l'effet de relaxation d'autodiffusion.

TURQ a interprété la différence très faible entre ces deux effets à l'aide de la mécanique statistique. (31)

Dans le cas du bromure de césium où les mobilités limites des ions sont très voisines, le terme X est quelque millièmes seulement du terme en Y.

Par ailleurs, les lois étendues ne donnent pas l'influence de termes équivalents au-delà de $\sqrt{C}$ en l'état actuel de la théorie ; nous négligerons donc le terme X dans toutes les applications numériques.

La loi limite de Φ comprend donc presqu'exclusivement le terme d'effet électrophorétique de conductibilité, les termes de relaxation de D et Λ se compensant pratiquement.

Dans ces conditions, il vient pour Φ dans le domaine de validité de la loi limite

$$\Phi = 1 + S\sqrt{C}$$
$$S = S^L / \Lambda_o$$

où Λ_o est la conductivité équivalente limite de l'électrolyte et

$$S^L = \frac{41{,}25\,|Z_1| + |Z_2|}{\eta\,(\varepsilon T)^{1/2}}$$

Dans cette expression Z_1 et Z_2 sont les charges des deux ions de l'électrolyte, η et ε sont respectivement la viscosité et la constante diélectrique du solvant ou du mélange de solvant.

L'évaluation de la pente de la loi limite fait donc intervenir des paramètres caractéristiques du solvant : la viscosité et la constante diélectrique, ainsi que des grandeurs relatives à l'électrolyte : les charges des ions et la conductibilité équivalente limite.

Pratiquement, il suffit donc d'avoir une évaluation de Λ_o pour pouvoir tracer la droite de la loi limite. Il est donc très simple d'observer si les valeurs expérimentales de Φ se situent au-dessus ou en-dessous de cette loi limite.

Nous avons porté dans le tableau^A(V) les valeurs de Φ expérimentales et les valeurs calculées à l'aide de la loi limite pour CsBr, KCl, NaF, NaCl et LiCl en solutions aqueuses.

L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est excellent jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-1}M. En effet, les différences ($\Phi_{calculés} - \Phi_{observés}$) pour ce domaine de concentrations ne dépassent pas 1,5 % de la valeur de Φ, ce qui correspond aux incertitudes sur les mesures des coefficients d'autodiffusion.

Pour les concentrations les plus élevées, les valeurs de Φ calculées à partir des lois limites sont plus élevées que celles observées.

L'interprétation de ces écarts nécessite l'utilisation des lois étendues de variation des coefficients d'autodiffusion et de la conductibilité avec la concentration, lois étendues qui ont été rappelées dans un précédent chapitre.

Les expressions de la variation des coefficients d'autodiffusion et de la conductibilité en fonction de la concentration sont les suivantes :

$$D^+ = D_o^+ (1 + S^+ \sqrt{C} + E^+ C \operatorname{Log} C + J^+ C + J_2^+ C^{3/2})$$

$$D^- = D_o^- (1 + S^- \sqrt{C} + E^- C \operatorname{Log} C + J^- C + J_2^- C^{3/2})$$

$$\Lambda = \Lambda^\circ - S \sqrt{C} + E C \operatorname{Log} C + JC + J_2 C^{3/2}$$

$$\Phi = \frac{D^+ + D^-}{\Lambda} / \frac{RT}{ZF^2} = \frac{ZF^2}{RT} \left(\frac{D_o^+ + D_o^-}{\Lambda_o}\right) \frac{(1 + S' \sqrt{C} + E^M C \operatorname{Log} C + J^M C + J_2^M C^{3/2})}{(1 + S^L \sqrt{C} + E^L \operatorname{Log} C + J^L C + J_2 C^{3/2})}$$

S^M est tel que $(D_o^+ + D_o^-) S^M = (D_o^+ S^+ + D_o^- S^-)$

et $S^L = S/\Lambda^\circ$

T A B L E A U AV

LOIS LIMITES DE $\Phi = \frac{D_+ + D_-}{\Lambda} / \frac{RT}{ZF^2}$

(Dans l'ordre des différences de mobilités limites croissantes : CsBr-KCl-NaF-NaCl-LiCl)

C moles/l	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.1	0.25	0.5
Φ_{exp} CsBr	1.028	1.049	1.057					
Φ_{LL}	1.042	1.061	1.076					
Φ_{exp} KCl	1.053			1.077		1.139	1.185	1.240
Φ_{LL}	1.040			1.079		1.126	1.199	1.281
Φ_{Exp} NaF	1.057				1.122	1.163		1.318
Φ_{LL}	1.057				1.127	1.181		1.406
Φ_{Exp} NaCl	1.044	1.068			1.096	1.145		1.252
Φ_{LL}	1.047	1.067			1.104	1.149		1.335
Φ_{exp} LiCl	1. 53			1.087		1.161	1.163	1.350
Φ_{LL}	1.050			1.100		1.224	1.275	1.520

Il vient en utilisant la relation de NERNST-EINSTEIN

$$\frac{ZF^2}{RT} \Big/ \frac{D_o^+ + D_o^-}{\Lambda^\circ} = 1$$

$$\Phi = \frac{1 + S^M\sqrt{C} + E^M C \text{ Log } C + J^M C + J_2^M C^{3/2}}{1 + S^L\sqrt{C} + E^L C \text{ Log } C + J^L C + J_2^L C^{3/2}}$$

Cette fraction peut être développée en série.
En se limitant aux termes en $C^{3/2}$, il vient :

$$\Phi = 1 + (S^M - S^L)\sqrt{C} + (E^M - E^L) C \text{ Log } C + (J^M - J^L) C + (J_2^M - J_2^L) C^{3/2}$$
$$+ S^{L2} C + 2 S^L J^L C^{3/2} - (S^M J^L + S^L J^M) C^{3/2} - S^L S^M C$$
$$+ S^M S^{L2} C^{3/2} - S^{L3} C^{3/2}$$

On obtient ainsi :

$$\Phi = 1 + (S^M - S^L)\sqrt{C} + (E^M - E^L) C \log C$$
$$+ (J^M - J^L - S^M S^L + S^{L2}) C$$
$$+ (J_2^M - J_2^L + 2 S^L J^L - S^L J^M + S^M S^{L2} - S^{L3}) C^{3/2}$$

L'examen des valeurs numériques des termes en C Log C et C montre qu'ils ont une contribution négative, entrainant des écarts à la loi limite par valeurs inférieures. La compensation partielle des termes provenant de l'autodiffusion et de ceux provenant de la conductivité entraine que ces écarts sont faibles dans un domaine de concentration plus important que celui relatif aux coefficients d'autodiffusion et aux conductivités prises séparément. L'ordre de grandeur des écarts à la loi limite calculés d'après les lois étendues de Φ est en bon accord avec l'expérience. La seule difficulté provient du fait que ces écarts aux lois limites ne commencent à être importants que pour des concentrations où les lois étendues sont pratiquement à la limite supérieure de leur domaine de validité. On peut en quelque sorte dire que la loi limite pour Φ se vérifie presque trop parfaitement dans les solutions aqueuses d'halogénures alcalins.

Il ne s'agit en fait là que d'une compensation numérique des termes d'ordre supérieur de conductivité et d'autodiffusion.

C/ MISE EN EVIDENCE DES ASSOCIATIONS : PAIRES NEUTRES

L'étude des solutions aqueuses d'halogénures alcalins permet de déterminer le comportement "normal" des coefficients de transport en solution d'électrolytes ; ce comportement "normal" est caractérisé par des lois limites et des lois étendues qui peuvent être établies d'une manière très générale, par la seule considération des interactions coulombiennes, sans faire intervenir de particularités structurales. Les lois étendues donnent en quelque sorte les écarts "normaux" aux lois limites.

Aussi bien en ce qui concerne la conductivité que pour les coefficients d'activité, il est bien connu que des déviations anormales aux lois limites se produisent dès que l'on envisage le cas des électrolytes possédant des ions multiplement chargés dans l'eau, ou bien même celui des électrolytes 1-1 dans les milieux de basse constante diélectrique.

De tels écarts ont été depuis longtemps interprétés par l'hypothèse de la formation d'associations ioniques et il nous est apparu intéressant de considérer l'apport des données d'autodiffusion dans de tels systèmes.

Cet apport de l'autodiffusion peut être envisagé sur deux plans bien différents :

α- D'une part, le comportement individuel des ions est atteint grâce à la connaissance des coefficients d'autodiffusion ioniques. Ceci est particulièrement précieux dans des milieux où les nombres de transport ne peuvent être obtenus qu'au prix de grandes difficultés (26) et où les particularités structurales les plus significatives telles que la formation de paires neutres n'entraine qu'une variation très faible de ces nombres de transport.

- Par ailleurs, les déterminations de conductibilité permettent de voir la formation de ces associations d'une manière en quelque sorte "négative", puisque l'on affecte à la formation de ces associations, toutes les diminutions de la conductibilité inexplicables autrement.

Par contre, il sera possible en autodiffusion de "voir" le mouvement de ces paires ioniques et même de leur affecter un coefficient de diffusion propre Dp, et nous avons envisagé au chapitre III l'expression du coefficient d'autodiffusion dans ces conditions.

β - D'autre part, l'étude de la relation de NERNST-EINSTEIN dans les solutions associées qui n'est possible que grâce aux données d'autodiffusion, permet grâce à la connaissance du point d'extrapolation $\Phi = 1$ à dilution infinie et à la simplicité de la loi limite pour Φ d'avoir un critère particulièrement simple quant à la présence d'associations :

- ou bien les valeurs expérimentales de Φ se situent en-dessous ou au voisinage de la loi limite, et l'on ne pourra pas conclure d'une manière positive à la présence d'associations.
- ou bien nous aurons des écarts positifs importants à la loi limite de Φ et nous pourrons en déduire qu'il s'agit là très nettement de la formation de paires neutres.

Pour bien comprendre l'intérêt de la considération de Φ il faut se rappeler que dans la plupart des milieux les points d'extrapolation séparés : D_o ou Λ_o à dilution infinie ne sont pas connus et qu'il est alors très difficile de disposer d'une manière précise le point d'extrapolation et la loi limite correspondante. C'est pourquoi dans certains cas on ne pourra pas affirmer d'une manière précise si on est en présence d'écarts positifs ou négatifs par rapport aux lois limites.

Nous concevons donc nos expériences d'autodiffusion ionique comme devant apporter non seulement une vérification des lois étendues en présence d'associations, ce qui a été principalement effectué dans le cas des électrolytes 2-2 dans l'eau, où les paramètres caractéristiques des ions en solution diluée sont assez bien connus, mais aussi comme une source précieuse d'informations tant sur les propriétés de transport individuelles des ions que sur la thermodynamique et la dynamique de leurs associations. La méthode générale employée dans ce travail est de tenter de représenter la solution par un modèle de structure comportant un certain nombre d'entités (ions libres et associations) dont on cherchera à déterminer les proportions ainsi que

les paramètres de transport individuels. L'ensemble de ces grandeurs peut être obtenu en ajustant les propriétés du modèle aux grandeurs mesurées : coefficients d'autodiffusion de l'anion et du cation en fonction de la force ionique, ainsi que la variation du paramètre Φ dans l'intervalle étudié, parfois on fera intervenir les données de conductivité afin de s'assurer de la parfaite cohérence du modèle proposé. Il se posera donc d'une manière constante la question de l'ajustement de paramètres à partir de données expérimentales supposées en accord avec les lois de variation théorique.

Le traitement général de données à cette nature ne peut être fourni que par la méthode des moindres carrés.

Le seul problème théorique qui se pose est en fait la convergence du processus itératif vers des valeurs des paramètres qui soient réellement les valeurs de moindres carrés. La nature de la procédure de calcul ne fournissant aucune garantie à ce sujet, il est souhaitable en général, dans les cas comportant de nombreux paramètres, de recommencer le calcul avec un nouveau jeu de valeurs initiales très différent du premier, afin de vérifier si l'on obtient bien les mêmes valeurs finales que précédemment.

Un problème pratique bien plus fréquent dans notre cas est la sensibilité plus ou moins grande de la fonction étudiée à la variation de tel ou tel paramètre. En particulier, il est très difficile de déterminer simultanément des paramètres "très sensibles" et des paramètres "moins sensibles" ce qui conduit à faire appel en général à d'autres sources expérimentales pour la détermination des paramètres les "moins sensibles".

Nous rappellerons que nous aurons à traiter en général trois jeux de données :

- En premier lieu, le coefficient d'autodiffusion du cation $D_+ = f(C)$, permettra de déterminer D_+° avec une bonne précision car la pente de la loi de variation est extrêmement faible. On pourra en outre étudier le rôle des termes d'interactions ioniques et extraire éventuellement une valeur peu précise du produit αDp où α est la proportion et Dp le coefficient de diffusion des paires neutres.

- En second lieu, le coefficient d'autodiffusion $D_- = f(C)$ qui permettra d'atteindre D_-° ; mais, outre les termes d'interaction électrostatique, nous devons imposer la condition supplémentaire que le terme Dp doit être le même que celui qui provient de D_+. Cette condition supplémentaire permet un meilleur ajustement des paramètres. Au passage, il sera possible de vérifier que la somme $(D_+^\circ + D_-^\circ)$ est bien en accord avec les valeurs de Λ° extrapolées. S'il en est ainsi, on pourra utiliser les valeurs de K_A déterminé par la conductibilité pour calculer les coefficients de diffusion des paires Dp.

- En troisième lieu, nous disposons du paramètre Φ en fonction de la concentration pour lequel, les paramètres sensibles sont K_A et Dp.

Si nous rappelons que la valeur extrapolée à dilution infinie est parfaitement connue et égale à 1, il est facile de se rendre compte que la loi de variation de Φ est un excellent critère de cohérence du modèle. En particulier la valeur de Φ est le critère qui permet de distinguer l'existence de l'association ionique, puisqu'il sépare les effets électrostatiques habituels et fait ressortir les écarts dus à la formation de paires.

Expression de Φ en présence d'associations :

Le calcul s'effectue d'une manière très analogue à celle de Φ en l'absence d'associations :

En appelant α la proportion des associations
et Dp le coefficient d'autodiffusion
il vient :

$$D^+ = (1-\alpha)\, D_\circ^+ \left(1 + S^+\sqrt{\mu} + E^+ \mu \operatorname{Log} \mu + J^+ \mu + J_2^+ \mu^{3/2}\right) + \alpha\, Dp$$

$$D^- = (1-\alpha)\, D_\circ^- \left(1 + S^-\sqrt{\mu} + E^- \mu \operatorname{Log} \mu + J^- \mu + J_2^- \mu^{3/2}\right) + \alpha\, Dp$$

$$\Lambda = (1-\alpha)\left(\Lambda^\circ - S\sqrt{\mu} + E\,\mu \operatorname{Log} \mu + J\,\mu - J_2\,\mu^{3/2}\right)$$

Φ est toujours donné par :

$$\Phi = \frac{D^+ + D^-}{\Lambda} \Big/ \frac{RT}{ZF^2}$$

et on obtient ainsi

$$\Phi = 1 + (S^M - S^L)\sqrt{\mu} + (E^M - E^L)\,\mu \mathrm{Log}\,\mu + (J^M - J^L - S^M S^L + S^{L^2})\,\mu +$$

$$+ (J_2^M - J_2^L + 2\,S^L J^L - S^M J^L - S^L J^M + S^M S^{L^2} - S^{L^3})\,\mu^{3/2}$$

$$+ \frac{2\,\alpha Dp}{\Lambda} \frac{ZF^2}{RT}$$

Dans cette expression $\mu = C\,(1 - \alpha)$

S^M, S^L ... ont la même signification que les paramètres correspondants qui ont été vus dans le cas où il n'y a pas d'associations.

Exploitation numérique des résultats :

Afin de rendre quantitative l'interprétation des phénomènes nous avons exploité nos résultats de coefficients de diffusion et de Φ par la méthode des moindres carrés. (Tableau AVI)

Le principe du calcul est fondé sur les étapes suivantes :

- Les variations des coefficients de diffusion du cation et de l'anion D^+ et D^- de chaque ion* à dilution infinie et aux coefficients de diffusion Dp des paires, la constante de formation des paires étant le plus souvent choisie égale à celle déterminée par conductibilité. Une première vérification de la cohérence du modèle choisi est constituée par l'accord obtenu entre les déterminations de Dp provenant des valeurs relatives aux anions et celles relatives aux cations.

Cet accord doit être d'autant plus satisfaisant que la constante diélectrique du milieu est plus basse, la proportion des paires étant très importante dans ces conditions, ce qui permet en principe de déterminer plus sûrement leur coefficient de diffusion.

* en fonction de la concentration conduisent aux coefficients de diffusion D_o^+ et D_o^-.

TABLEAU A VI: Expression des coefficients d'autodiffusion et de la conductibilité équivalente.

Coefficient d'autodiffusion

$$D = (1 - \alpha)\, D^{\circ} (1 + S^{\Delta}\sqrt{\mu} + J^{\Delta}\mu + J_2^{\Delta}\mu^{3/2} + E^{\Delta}\mu \operatorname{Log} \mu) + \alpha\, Dp \qquad (I)$$

$\mu = C\ (1 - \alpha)$ concentration des ions libres.

D° coefficient d'autodiffusion de l'ion considéré à dilution infinie.

D_p coefficient de diffusion des paires.

Conductivité équivalente

$$\Lambda = (1 - \alpha)\,(\Lambda_{\circ} - S\sqrt{\mu} + J^{\Lambda}\mu - J_2^{\Lambda}\mu^{3/2} + E^{\Lambda}\mu \operatorname{Log} \mu) \qquad (II)$$

Proportion d'entités associées

$$K = \frac{\alpha}{C(1 - \alpha)^2 \gamma_{\pm}^{2}} \qquad \log \gamma_{\pm} = - \frac{K q \sqrt{(1 - \alpha)}}{1 + Kq\sqrt{(1 - \Lambda)}}$$

- K est le K de Debye et Hückel
- $q = e^2 / 2\varepsilon kT$; e charge élémentaire
  ε constante diélectrique du solvant.

Les coefficients des équations (I) et (II) sont explicités dans les références (18) (31) et (59).

Une seconde vérification est possible, grâce à la relation de NERNST-EINSTEIN : dans certains cas nous disposerons de mesures de coefficients de diffusion et de mobilité d'ions individuels et nous étudierons directement la validité de la relation diffusion-mobilité. Cependant dans le cas d'un électrolyte 1-1 en solution diluée dans un solvant mixte (CsBr) on s'assurera que la somme des coefficients de diffusion limite est conforme à celle calculée à partir de la conductibilité limite par la relation de NERNST-EINSTEIN, ce qui apporte une vérification de la validité de l'extrapolation nécessaire.

Les variations de Φ en fonction de la concentration sont surtout sensibles aux paramètres Dp et K_A. Cependant, il est difficile d'extraire simultanément ces deux grandeurs à partir d'un seul type d'expériences. C'est pourquoi dans le cas des électrolytes simples (CsBr en solution très diluée) nous utiliserons la valeur K_A provenant de la conductibilité et nos mesures permettent de déterminer la valeur de Dp. Dans d'autres cas (association dans les sels peu solubles) les proportions des différentes espèces associées présentes, sont déduites de différentes données de la littérature (64)(solubilité au moyen d'isotopes radioactifs) (65-66) et notre méthode pemet de déduire les grandeurs de transport correspondantes.

Φ permet ainsi de tirer de nouvelles valeurs de Dp et de K_A qui doivent, si le traitement est autocohérent, être en accord avec celles provenant des mesures de diffusion et de conductibilité prises séparément.

Nous venons ici d'exposer le principe de l'exploitation numérique de nos résultats expérimentaux : il faut cependant signaler les difficultés qui proviennent du fait que les fonctions à lisser ne sont pas sensibles de la même manière aux divers paramètres D_o^+, D_o^-, Λ_o et Dp.

Le coefficient de diffusion des paires, Dp, est la grandeur dynamique fondamentale de l'association. Nous avons formulé l'hypothèse de son existence pour interpréter deux séries d'expériences totalement indépendantes : les mesures des coefficients d'autodiffusion de l'anion et celles relatives au cation.

TABLEAU A-VII

RÉSULTATS DU TRAITEMENT DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

(MÉLANGES À 60 % DE DIOXANNE)

DONNES DE CONDUCTIVITE — $\Lambda^\circ = 55,37$ — $K = 55,83$

DIFFUSION DU CATION — $D_o^+ = 0,685 \times 10^{-5}$ cm^2/sec — $Dp = 0,300 \times 10^{-5}$ cm^2/sec

(K fixé à la valeur tirée de la conductivité)

DIFFUSION DE L'ANION — $D_o^- = 0,712 \times 10^{-5}$ cm^2/sec — $Dp = 0,248 \times 10^{-5}$ cm^2/sec

RELATION DIFFUSION CONDUCTIVITE (Φ)

$K = 49,6$ — $Dp = 0,280 \times 10^{-5}$ cm^2/sec

(K et Dp déterminés directement)

NOMBRE DE TRANSPORT

$t_+^\circ = 0,490$ (à partir de D_+° et D_-°)

$t_+^\circ = 0,473$ (Détermination directe M. et J. PERIE)

Associations faibles : mélange à 60 % de dioxanne

Les valeurs expérimentales de D, Λ et Φ sont portées dans le Tableau AII. La courbe (2) représente les valeurs de Φ en fonction de $\sqrt{C}$.

Nous voyons que d'une part Φ tend vers 1 pour les concentrations les plus basses ; que d'autre part, l'accord avec la loi limite est satisfaisant jusque pour des concentrations de l'ordre de 5.10^{-3} M. Dans ce domaine, il n'est donc pas question de conclure d'une manière simple à l'existence ou à la non existence d'associations.

Pour les concentrations supérieures des écarts positifs à la loi limite apparaissent d'une manière très nette.

Nous pouvons donc en conclure à l'existence d'une association qui ne se manifeste clairement que pour des concentrations suffisamment élevées c'est à dire caractérisées par une constante d'association assez faible, de l'ordre de quelque dizaines de litres par mole.

Les résultats des calculs effectués à l'aide de la méthode des moindres carrés sont rassemblés dans le tableau AVII

Nous obtenons ainsi un ensemble cohérent de résultats qui rend compte des mesures expérimentales des conductivités et de diffusion :

La constante d'association obtenue dans ces conditions est compatible avec le modèle de Bjerrum.

De plus, le paramètre de distance minimale d'approche peut être donné en première approximation par le paramètre de Bjerrum $q = e^2/2\varepsilon kT$.

A partir de nos extrapolations de diffusion, nous pouvons tirer le nombre de transport t_+° du cation Cs^+, à dilution infinie. Nous obtenons $t_+^\circ = 0{,}490$, alors que les déterminations directes de M et J. PERIE fournissent $t_+^\circ = 0{,}473$, dans les mêmes milieux (67).

Nous verrons par la suite que dans les divers cas étudiés il y a une concordance satisfaisante, entre les valeurs de Dp obtenues, quelle qu'en soit l'origine, ce qui confirme la justesse de notre modèle, et donne un sens physique précis à ce paramètre dynamique qui n'apparait pas par d'autres techniques.

La conclusion essentielle de cette étude concerne le paramètre nouveau de l'association ionique, le coefficient de diffusion des paires Dp.

Nous constatons que même dans le cas où l'association est un phénomène à peine décelable du point de vue des écarts aux lois normales (interactions électrostatiques) de variation des coefficients de transport avec la concentration, les valeurs de Dp sont en concordance satisfaisante, qu'elles aient été obtenues à partir des D_+, des D_- ou bien à partir des valeurs de Φ .

Notre modèle de traitement est donc expérimentalement cohérent avec l'ensemble des données de transport.

Une autre remarque d'ordre structural s'impose alors que la constante d'association K_A peut être décrite d'après le modèle de Bjerrum, c'est à dire, d'une manière purement électrostatique ne permettant pas des conclusions précises sur les propriétés structurales de cette paire ionique, nous avons un paramètre indépendant nouveau le coefficient de diffusion des paires qui est inférieur à la moitié du coefficient d'autodiffusion des ions libres. Nous verrons par la suite qu'il est possible d'introduire cette information dans le cadre très général de l'étude des relations entre les propriétés de transport et les phénomènes de solvatation ionique.

Associations fortes : mélange à 82,82 % de dioxanne

Les résultats relatifs à cette teneur de dioxanne sont rassemblés dans le tableau AIII .

Les courbes de diffusion et de conductivité font apparaître dans le domaine choisi des valeurs de Φ très élevées par rapport à celles qui ont été obtenues précédemment, mettant en évidence l'existence d'une proportion importante d'associations non conductrices.

Les valeurs de Φ se placent très au-dessus de la loi limite, et ceci montre la difficulté qui peut y avoir si l'on extrapole directement les mesures de conductivité et de diffusion. Dans le cas de Φ au contraire le point d'extrapolation $\Phi = 1$ à dilution infinie étant connu, il est possible de concentrer notre attention sur les seuls paramètres d'associations K_A et D_p, sans se soucier outre mesure des caractéristiques des ions à dilution infinie.

Ces courbes de diffusion permettent d'atteindre des valeurs de D_o dont la somme est en bon accord avec Λ_o. (T. A VIII)

A partir de nos extrapolations de diffusion, nous pouvons tirer le nombre de transport t_+° du cation Cs^+ à dilution infinie. Nous obtenons $t_+^\circ = 0,434$, alors que les déterminations de M. et J. PERIE fournissent $t_+^\circ = 0,452$, dans les mêmes milieux (67).

A la suite de cette étude, nous voyons donc que l'écart entre les coefficients de diffusion des ions s'amplifie lorsque la proportion du dioxanne augmente, ce qui traduit une modification différente de la solvatation des ions, pouvant résulter d'une solvatation préférentielle de l'un des ions par l'un des deux constituants du solvant (eau-dioxanne).

Par ailleurs, l'analyse de Φ permet de préciser le coefficient Dp. Comme dans le cas de l'association faible nous retrouvons excellent accord entre les différentes sources expérimentales de Dp. coefficient de diffusion Dp a peu varié, si on le compare à celui ouvé dans le mélange à 60 % en dioxanne, contrairement au coefficient d'autodiffusion des ions libres. Ceci est en accord avec la faible variation de viscosité d'un milieu à l'autre et laisse supposer une structure de solvatation analogue pour ces paires indépendamment de la [illegible] en dioxanne. Ceci implique que la solvatation de la paire sera [illegible] réalisée préférentiellement par le même protagoniste indépendamment des proportions des différents constituants du solvant, tout au moins, pour les solutions hydroorganiques de CsBr, dans le domaine des solutions riches en dioxanne.

D/ CONCLUSION

Les études précédentes nous ont permis de décrire les variations des coefficients de transport d'un électrolyte 1-1 en solution dans l'eau ou dans des mélanges hydroorganiques à l'aide des seuls concepts d'interaction électrostatiques et d'associations ioniques sous forme de paires. Il a été possible de préciser les constantes thermodynamiques concernant la formation de ces paires, ainsi que leurs coefficients de diffusion.

Pour l'électrolyte étudié le bromure de Césium, comme pour les autres électrolytes 1-1 en solutions hydroorganiques, ou 2-2 en solution aqueuse, ce concept des paires paraît suffisant pour décrire les propriétés de transport dans les domaines de concentrations envisagées.

En particulier, il n'est pas nécessaire de faire intervenir l'existence d'associations d'ordre plus élevé, tels que des triplets, dont la présence se traduirait par des anomalies qui devraient être surtout visibles dans les propriétés de transport électrique.

TABLEAU A-VIII

RÉSULTATS DU TRAITEMENT DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES
(MÉLANGES À 82,82 % DE DIOXANNE)

DONNEES DE CONDUCTIVITE $\Lambda^\circ = 38,50$ $K = 9230$

DIFFUSION DU CATION $D_o^+ = 0,456 \times 10^{-5}$ cm^2/sec $Dp = 0,160 \times 10^{-5}$ cm^2/sec

(K fixé à la valeur de la conductivité)

DIFFUSION DE L'ANION $D_o^- = 0,594 \times 10^{-5}$ cm^2/sec $Dp = 0,22 \times 10^{-5}$ cm^2/sec

(K fixé à la valeur tirée de la conductivité)

RELATION DIFFUSION-CONDUCTIVITE (Φ)

$K = 9570$ $Dp = 0,21 \times 10^{-5}$ cm^2/sec

(K et Dp déterminés directement)

NOMBRE DE TRANSPORT

$t_+^\circ = 0,434$ (à partir de D_+° et D_-°)

$t_+^\circ = 0,452$ (détermination directe M. et J. PERIE)

On a par la mesure des coefficients de diffusion des ions, une indication sur la solvatation préférentielle qui se modifie différemment pour chacun des ions lorsque la composition du solvant varie.

De telles associations d'ordre supérieur devraient être visibles dans le cas de milieux de constantes diélectriques encore plus basses, ou bien dans le cas d'électrolytes disymétriques en solution aqueuse ou hydroorganique.

Signalons par exemple, que les données de nombres de transport des halogénures alcalino-terreux mettent en évidence clairement l'existence d'associations de type MX_2.

L'existence de telles associations à plus de deux ions se rencontrera dans le cas des complexes où un ion central est entouré par plusieurs coordinats. Nous allons développer dans le paragraphe suivant l'étude de telles associations par diffusion et mobilité.

B/AUTODIFFUSION ET MOBILITE IONIQUE DANS LES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES PEU SOLUBLES

I) Cas des halogénures d'argent

a) Intérêt des indicateurs radioactifs dans l'étude des complexes halogénés de l'Argent :

La très faible solubilité des halogénures d'Argent dans l'eau est augmentée par l'addition d'halogénures alcalins d'une part, de sels d'Argent solubles d'autre part (65-66-69-70-71).

La détermination précise de la solubilité des halogénures d'Argent dans ces milieux, a été longtemps un problème délicat en raison du caractère global des méthodes thermodynamiques habituelles (72). Cependant, depuis les travaux de LIESER (65-66) qui a utilisé des indicateurs radioactifs, ces solubilités sont connues d'une manière satisfaisante.

Le mécanisme couramment admis pour expliquer cette augmentation rapide de solubilité est la formation de complexes du type $\{Ag\ Xn\}^{-(n-1)}$ dans le cas de l'addition d'halogénures, et $\{Ag_m\ X\}^{(m-1)}$ dans le cas de l'addition de sels d'Argent.

La preuve expérimentale de l'existence de telles associations a été apportée par E.L. KING et al. (73) qui ont montré qu'en milieu iodure de sodium, l'argent radioactif se déplaçait sous forme anionique.

Par ailleurs, les mesures de solubilité précises de LIESER ont permis de calculer les constantes de formation des divers complexes, alors que les déterminations anciennes : potentiométrie, conductimétrie, néphélométrie, ne conduisaient qu'à des valeurs contradictoires (74, 75, 76).

L'étude thermodynamique des propriétés d'équilibre de ces systèmes ayant été effectuée, nous nous sommes proposés de confirmer lanature des ions complexes formés par la détermination des propriétés de transport de l'argent dans les solutions d'halogénures alcalins (chlorure, bromure et iodure de sodium), à l'aide d'indicateurs radioactifs.

Ainsi l'étude des mobilités individuelles, comme nous l'avons signalé (93) permet de savoir directement si l'argent se trouve sous forme cationique ou anionique. En outre, la détermination du coefficient d'autodiffusion et des mobilités de l'Argent dans des conditions identiques conduit à une évaluation de sa charge apparente à l'aide de la relation de NERNST-EINSTEIN :

$$D/u = kT / Ze$$

Cette relation ne peut être employée sans précaution (11 et 80) puisque les interactions électrostatiques conduisent à des écarts calculables en fonction de la concentration. Cependant, dans l'eau, en l'absence de phénomènes d'association (11, 12, 29, 77) l'ordre de grandeur de ces écarts reste faible (de l'ordre de 10 à 15 % au maximum). Par conséquent, le rapport D/u est essentiellement fonction de la charge apparente des entités formées.

Des valeurs de D/u très supérieures à kT/e indiquent la présence d'entités peu chargées, de mobilité faible ou nulle ; alors que des valeurs de D/u très inférieures à kT/e traduisent l'existence d'espèces multiplement chargées.

Il faut par ailleurs, signaler que la contribution des interactions électrostatiques "pures" (c'est à dire sans association) ne permetde prévoir que des valeurs de D/u supérieures à kT/e pour un ion de charge unité, tel que l'ion argent. C'est à dire, que les valeurs de D/u inférieures à kT/e traduiront sans ambiguité la présence d'associations multiplement chargées, le rapport $(\frac{u}{D}/\frac{e}{kT})$ étant approximativement égal aux corrections électrostatiques près, à la charge Z de l'entité si elle est unique. Dans notre cas, nous obtiendrons une charge apparente résultant de l'ensemble des entités présentes.

Nous noterons que l'emploi des indicateurs radioactifs s'impose principalement parce que la concentration globale de l'argent au sein de la solution est faible, ce qui rend difficiles les dosages chimiques et physicochimiques habituels. Nous verrons même que nous nous trouvons presque à la limite de la sensibilité de la méthode des indicateurs radioactifs.

Nous rassemblerons ensuite les résultats auxquels elles nous a conduits et nous les interpréterons en termes d'associations ioniques.

b) Relation de NERNST-EINSTEIN pour l'argent dans les solutions d'halogénures alcalins :

Au moyen des méthodes expérimentales déjà décrites (1, 11, 12, 29, 77) et grâce aux grandes possibilités offertes par l'emploi des isotopes radioactifs, nous avons essayé d'explorer un large domaine de concentration afin de suivre l'évolution structurale des entités formées. Nous avons malheureusement constaté des phénomènes d'adsorption très marqués ce qui fausse les mesures surtout dans le domaine des solutions très diluées. Nous avons par conséquent, pour chaque cas, défini un domaine de concentration dans lequel l'erreur apportée par l'adsorption est négligeable. Le domaine de concentration étudié pour chaque système apparaît clairement dans les tableaux de valeurs numériques.

1) Solutions de $Ag\,NO_3$

Afin de vérifier la validité de nos méthodes expérimentales, nous avons dans un premier temps, mesuré la mobilité relative de l'ion argent ainsi que son coefficient d'autodiffusion dans les solutions de $Ag\,NO_3$.

Les résultats de mobilité sont rassemblés dans le tableau B 1 I.

La détermination expérimentale est celle du rapport $U_{Ag/Cs}$. Il est possible d'en tirer la conductivité équivalente Λ_{Ag^+} de l'ion argent (à 25°C) connaissant la mobilité de l'ion césium (79) en fonction de la température. (Nos mesures de mobilité sont faites à 5°C) Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats de conductibilité (54).

TABLEAU B 1 I

Valeurs expérimentales de $AgNO_3$

C_{AgNO_3} mole/l	5.10^{-3}	10^{-2}
u_{Ag^+} / u_{Cs^+}	0, 766	0, 727
Λ_{Ag^+} à 25°C extrapolé	59, 2	56, 2
D x 10^5 cm^2/S	1, 59	1, 52
$\varphi = \frac{D}{\Lambda} \Big/ \frac{RT}{F^2}$	1, 009	1, 016
φ loi limite	1, 034	1, 049

TABLEAU B 1 - II

VALEURS EXPÉRIMENTALES NaCl

NaCl C moles/l	0,1	0,4	1
(65) Solubilité de l'argent en 10^{-6} mole/l	2,04	14,2	70,3
U_{Ag} / U_{Na}		0,77	1,08
$\Lambda_o [Ag \times n]^{n-1}$ calculé à 25°C		38,70	54,20
Z (apparent)		- 1,51	- 1,92
$D \times 10^5$ cm^2/s	0,421	0,682	0,751

Nous avons également déterminé le coefficient d'autodiffusion de Ag^+ dans les solutions de $Ag\,NO_3$. Les résultats pour les concentrations identiques à celles des mesures de mobilité figurent dans le tableau I. Des valeurs pour d'autres concentrations sont représentées (courbe 4).

La vérification de la relation de NERNST-EINSTEIN est excellente. Les écarts expérimentaux à cette relation sont inférieurs aux corrections provenant des interactions électrostatiques calculées dans le domaine de la loi limite.

Par comparaison avec des résultats antérieurs (11, 12) obtenus sur des solutions d'halogénures alcalins, nous constatons que l'ion Ag^+ dans des solutions de $AgNO_3$ a des propriétés physicochimiques qui sont celles d'un ion libre soumis aux interactions électrostatiques habituelles.

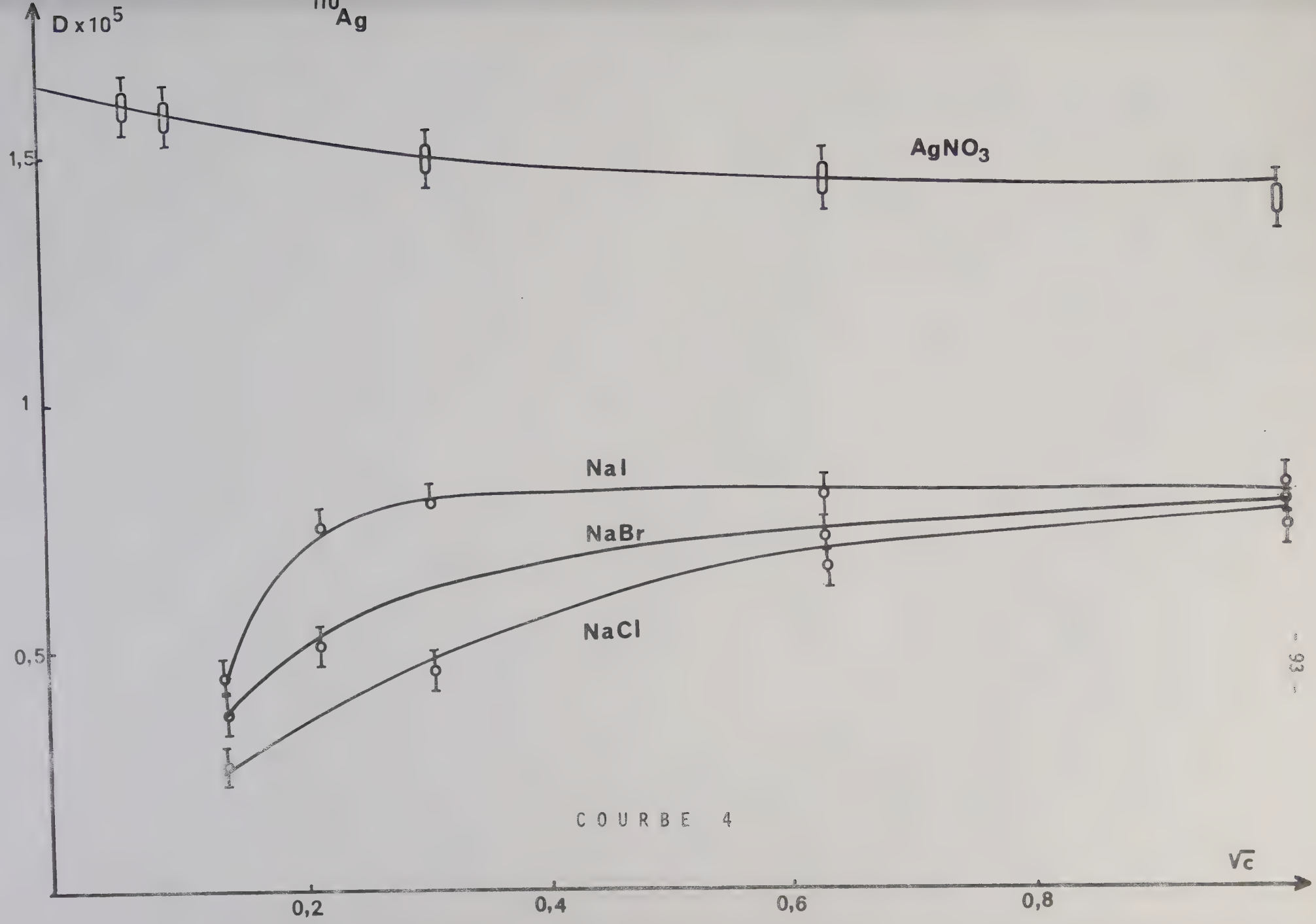
2) Solutions d'halogénures alcalins

Ayant vérifié sur l'ion même que nous étudions, la validité de nos méthodes expérimentales, nous sommes en mesure d'aborder les propriétés de transport de l'argent en présence d'halogénures alcalins.

2 a - Ag^+ dans les solutions de NaCl :

Nous développerons un peu plus les résultats relatifs aux solutions dans NaCl, étant entendu qu'une partie des conclusions relatives à ce sel peut être étendue aux autres halogénures alcalins. La solubilité de l'Argent dans les solutions de chlorure de sodium est très faible (tableau B1II(65)). Il ne nous a pas été possible d'observer de migration de l'argent pour des concentrations de NaCl inférieures à 0,4 M. Pour des concentrations plus faibles, la zone active ne se déplace pas sous l'action du champ électrique. Pour des concentrations supérieures, nous observons un comportement anionique, la mobilité de ces espèces négatives augmentant avec la concentration (Tableau B 1 II).

Le coefficient d'autodiffusion de l'argent dans les solutions de NaCl augmente avec leur concentration.



COURBE 4

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

- Tout d'abord, en ce qui concerne le coefficient d'autodiffusion lui-même, nous constatons une augmentation de D avec la concentration en halogénures alcalins, alors que tous les concepts théoriques sur les interactions électrostatiques et la viscosité ne prévoient qu'une diminution de cette grandeur. Ces concepts ont été eux-mêmes vérifiés expérimentalement dans nos études antérieures sur les solutions d'halogénures alcalins et dans ce chapitre pour les solutions de $AgNO_3$. L'anomalie observée doit donc être attribuée à une évolution de la structure des entités, probablement par formation de complexes du type $\left[Ag\ Cl_m\right]^{m-1}$.

- D'autre part, la mobilité augmente aussi dans le même intervalle, ce qui est conforme aux prévisions de la relation d'EINSTEIN, avec cette remarque complémentaire que l'analyse du rapport

$$\Phi \simeq \frac{D}{\Lambda} \Big/ \frac{ZF^2}{RT}$$

renseigne sur la charge apparente des entités formées.

Nous voyons en effet, sur le tableau (III) que la charge apparente dans les solutions 0,4 M et 1 M est respectivement de Z = 1,51 et 1,92 alors que si l'on tient compte de la force ionique de la solution qui est élevée, les termes de correction de force ionique feraient apparaître des valeurs nettement inférieures à 1, s'il s'agissait de particules de charge unitaire.

En effet, en se fondant sur les résultats de la validité de la relation de NERNST-EINSTEIN en milieu NaCl des ions Na^+ et Cl^- * des valeurs de Z apparent (sans correction de force ionique) de l'ordre de 0,9, l'écart correspondant au terme d'interaction. Nous pouvons donc affirmer que dans les solutions de NaCl 1 M où Z = 1,92, une évaluation grossière des termes d'interaction indique qu'une grande partie de l'argent se trouve sous forme $\left(Ag\ Cl_3\right)^{2-}$ alors que dans les solutions 0,4 M la même évaluation grossière indique qu'on a un mélange de $(Ag\ Cl_2)^-$ et de $(Ag\ Cl_3)^{2-}$ en proportions équivalentes.

* nous trouvons pour les ions constitutifs Na^+ et Cl^-

TABLEAU B 1 - III

Valeurs expérimentales NaBr

NaBr C moles/l	0, 02	0, 05	0, 1	0, 4	1
(65) Solubilité de l'argent en 10^{-6} mole/l	0, 233	0, 747	2, 14	33, 2	228
U_{Ag}/U_{Na}		0, 46	0, 75	1, 11	1, 21
$\Lambda_{o}[AgXn]^{n-1}$ calculé à 25°C		23, 2	37, 6	58, 9	60, 8
Z apparent		- 1, 21		- 1, 97	- 1, 97
$D \times 10^{5}$ cm^2/s	0, 498	0, 509		0, 794	0, 819

2 b - Ag^+ dans les solutions de NaBr :

La solubilité de l'argent dans les solutions de NaBr croît très rapidement avec la concentration de NaBr (tableau B1III (65).

L'argent migre sous forme anionique pour des concentrations beaucoup plus faibles que dans le cas de NaCl puisqu'il est déjà possible d'observer une migration vers l'anode pour des teneurs en NaBr de 0,02 M.

La conductibilité équivalente calculée pour l'ion argent est du même ordre de grandeur que celle que nous avons obtenue dans le cas des solutions de NaCl, bien que les solubilités soient très différentes.

Il faut remarquer que le coefficient de diffusion de l'argent augmente avec la concentration de NaBr, ce qui traduit comme nous l'avons indiqué pour NaCl une modification de structure des entités diffusantes.

Le rapport $\Phi = \frac{D}{\Lambda} \Big/ \frac{RT}{F^2}$ est très inférieur à 1, pour les concentrations les plus élevées, ce qui révèle la présence d'entités multiplement chargées telles que $(AgBr_3)^{--}$ (le signe de leur mobilité électrophorétique nous a montré qu'il s'agissait d'espèces anioniques). (courbe 5).

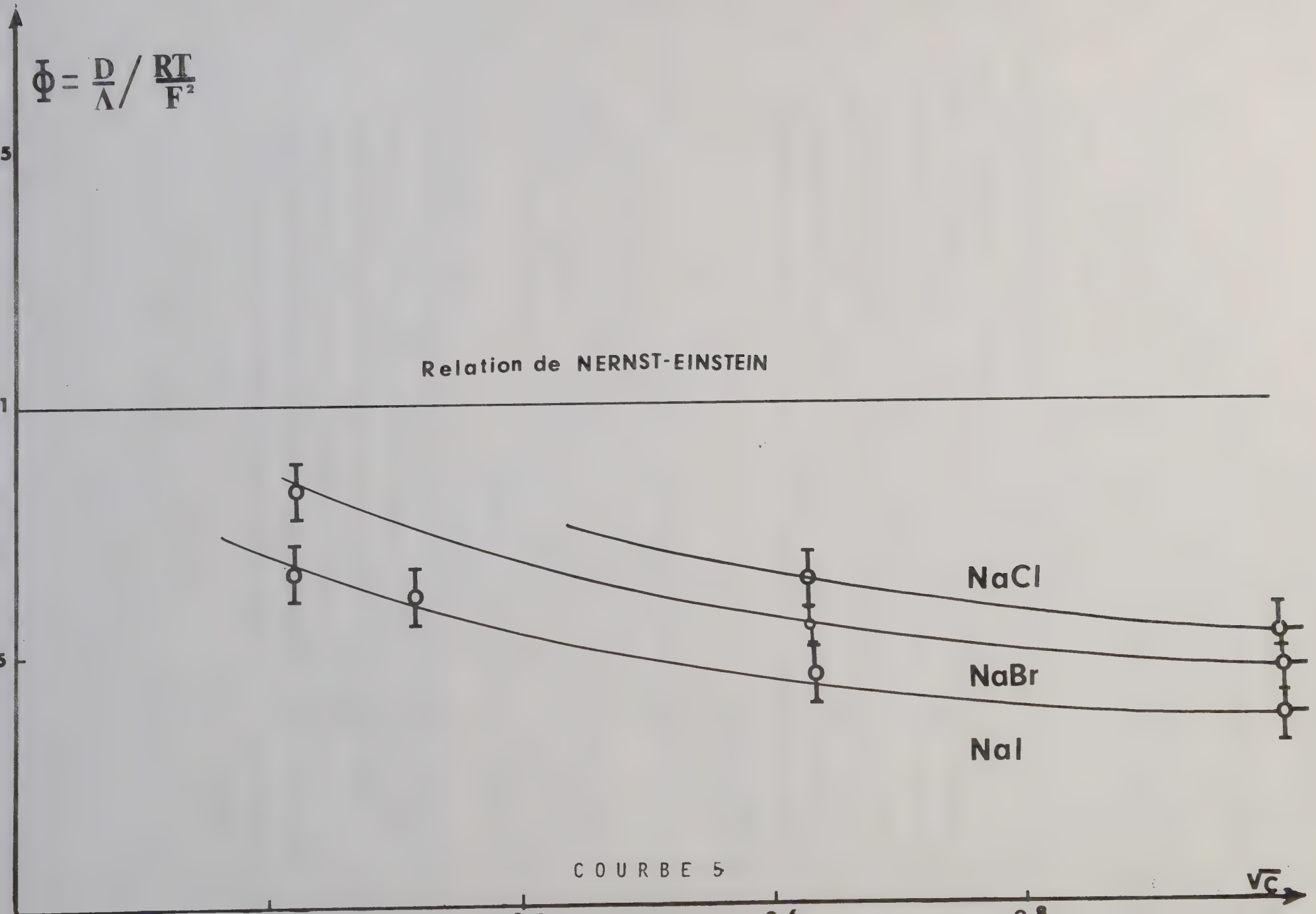
2 c - Ag^+ dans les solutions de NaI :

L'argent est assez soluble dans les solutions de NaI (tableau B1IV(65)) et sa mobilité dans ces milieux présente un caractère anionique marqué, la conductibilité équivalente de l'argent est toujours de l'ordre de grandeur de celle que nous avons déterminée pour les solutions de chlorure et de bromure.

Le coefficient d'autodiffusion de l'argent présente une variation assez faible dans le domaine de concentration étudié, mais les écarts à la relation de NERNST-EINSTEIN sont encore plus nets que pour les solutions de chlorure et de bromure. La valeur de Λ que nous avons mesurée pour l'argent en solution 0,4 M est en bon accord avec la valeur de Λ= 54,4 que l'on peut calculer à partir des mesures de KING et coll. (73) obtenues elles aussi au moyen de traceurs radioactifs.

$$\Phi = \frac{D}{\Lambda} / \frac{RT}{F^2}$$

Relation de NERNST-EINSTEIN



COURBE 5

c) Interprétation dans le modèle des associations ioniques :

Nous avons indiqué au commencement de ce travail que l'augmentation de solubilité des halogénures d'argent par addition d'halogénures alcalins avait été interprétée par la formation de complexes.

Nos expériences de mobilité mettent en évidence dans tous les cas l'existence d'entités chargées négativement.

Les valeurs de φ permettent de définir une charge apparente des espèces présentes en solution ; Z apparent $= \frac{1}{\Phi}$ d'après la relation de NERNST-EINSTEIN. Les valeurs de Z apparent pour chacune des expériences dans lesquelles nous avons effectué simultanément des mesures de mobilité et de coefficients d'autodiffusion sont représentées dans les tableaux B1II), B1III) et B1IV).

Pour tenter de décrire d'une manière quantitative les phénomènes que nous avons observés, nous allons traiter nos données de coefficients de transport par un modèle d'associations ioniques, les proportions des différentes entités présentes en solution étant calculées à l'aide de constantes d'équilibre fournies par les auteurs qui ont effectué des mesures de solubilité (64, 65).

Dans toute la suite de ce traitement, bien que nos expériences n'aient pas été effectuées à force ionique constante, nous n'avons pas tenu compte des coefficients d'activité des ions, ni des corrections électrostatiques relatives aux coefficients de transport. En effet, les concentrations étudiées se trouvent au-delà du domaine de validité de la loi limite de DEBYE-HÜCKEL et de ses extensions. Pour les coefficients de transport, les concentrations atteintes se trouvent également en dehors des lois limites et il n'existe pas, à l'heure actuelle, de loi étendue utilisable pratiquement, pour les mélanges d'électrolytes.

Nous savons cependant que les corrections de force ionique jouent dans le même sens pour tous les phénomènes observés et se compensent donc ainsi partiellement. Il en résulte que l'erreur commise est compatible avec la précision recherchée.

TABLEAU B 1 - IV

Valeurs expérimentales NaI

NaI C moles/l	0, 02	0, 05	0, 1	0, 4	1
(65) solubilité en 10^{-6} mole/l	1, 14	6, 41	24, 9	84, 20	8410, 0
U_{Ag}/U_{Na}	0, 60	0,90	0,95	1,16	1,47
$\Lambda_o[AgXn]^{n-1}$ calculé à 25°C	30, 00	47, 0	47, 6	58, 2	73, 5
Z apparent	- 1,52	- 1,55	- 1,60	- 1,95	- 2,58
D x 10^5 cm^2/s	0, 525	0, 807	0, 792	0, 793	0, 760

Les constantes de dissociation des divers complexes sont définies de la manière suivante :

$$\beta_n = \frac{\{Ag\ X_n\}^{-(n-1)}}{\{Ag^+\}\ \{X^-\}^n}$$

Les valeurs de la littérature figurent dans le tableau B.IV). Les valeurs rassemblées par L.G. SILLEN (64) dans le cas du bromure et de l'iodure indiqueraient pour les domaines de concentrations que nous avons choisis la présence presque exclusive de

$$\{Ag\ Br_6\}^{5-} \qquad \text{et} \quad \{Ag\ I_6\}^{5-}$$

Or, ce résultat, est totalement incompatible avec la variation rapide des coefficients de transport que nous avons observée avec la concentration.

Les valeurs de LIESER (65) par contre, rendent bien compte de cette variation mais ne font intervenir au plus que la fixation de quatre ions halogénures pour un ion argent. Nous n'avons donc pas tenu compte des complexes d'ordre supérieur à 4.

Dans le cas des solutions de NaCl, nous avons mesuré une charge apparente voisine de 2 et, compte-tenu des concepts admis aussi bien par L.G. SILLEN que par LIESER, ce résultat doit être considéré comme résultant de l'existence simultanée de différents complexes, nous nous sommes limités au cas où le plus chargé serait $\{Ag\ Cl_4\}^{3-}$.

Comme dans nos publications antérieures (11, 12, 29) nos résultats de grandeurs de transport pourraient être exploités dans le sens d'une confirmation des descriptions structurales consistant en différentes entités présentes dans les solutions électrolytiques, en écrivant les relations :

$$D = \Sigma \alpha_i D_i$$

$$u = \Sigma Z_i \alpha_i u_i \qquad \text{(Tableau B.1.VI)}$$

TABLEAU N° IV

Références LIESER (65-66)	Référence L.G. SILLEN (64)
Ag Cl	Ag Cl
$\beta_1 = 2,5641 \times 10^3$ $\beta_2 = 1,961 \times 10^5$ $\beta_3 = 1,754 \times 10^5$	$\beta_1 = 3,39 \times 10^3$ $\beta_2 = 2,19 \times 10^5$ $\beta_3 = 4,47 \times 10^5$ $\beta_4 = 9,94 \times 10^5$ $\beta_5 = 0$ $\beta_6 = 0$
Ag Br	Ag Br
$\beta_1 = 4,762 \times 10^4$ $\beta_2 = 4,545 \times 10^7$ $\beta_3 = 3,226 \times 10^8$ $\beta_4 = 1,667 \times 10^7$	$\beta_1 = 1,41 \times 10^4$ $\beta_2 = 1,29 \times 10^7$ $\beta_3 = 8,91 \times 10^7$ $\beta_4 = 7,76 \times 10^8$ $\beta_5 = 3,02 \times 10^8$ $\beta_6 = 4,90 \times 10^{27}$
Ag I	Ag I
$\beta_1 = 3,846 \times 10^6$ $\beta_2 = 5,556 \times 10^{11}$ $\beta_3 = 4,762 \times 10^{13}$ $\beta_4 = 1,25 \times 10^{13}$	$\beta_1 = 1,35 \times 10^8$ $\beta_2 = 5,50 \times 10^{15}$ $\beta_3 = 7,08 \times 10^{13}$ $\beta_4 = 2,57 \times 10^{14}$ $\beta_5 = 8,91 \times 10^{13}$ $\beta_6 = 3,89 \times 10^{45}$

TABLEAU B 1 VI

Calcul des coefficients de transport

$$\beta_n = \left[Ag\,X_n\right]^{(n-1)} \Big/ \left[(Ag^+)\,(X^-)^n\right]$$

$$\alpha_n = \left[Ag\,X_n\right]^{m-1} \Big/ \sum_{i=1}^{p} \left[Ag\,Xi\right]^{-(i-1)}$$

α_o = proportion de $[Ag^+]$ libre de coefficient de diffusion $D_o = 1,64 \times 10^{-5}\ cm^2/s$

α_1 = proportion de paires $[AgX]$ " " D_1^*

α_2 = proportion de $[Ag\,X_2]^-$ " " D_2 ajustable

α_3 = proportion de $[Ag\,X_3]^{2-}$ " " D_3 ajustable

α_4 proportion de $[Ag\,X_4]^{3-}$ " " D_4 ajustable

$$D = \alpha_o D_o + \alpha_1 D_1 + \alpha_2 D_2 + \alpha_3 D_3 + \alpha_4 D_4$$

$$\Lambda = \frac{F^2}{RT}\left[\alpha_o D_o + \alpha_2 D_2 + 2\alpha_3 D_3 + 3\alpha_4 D_4\right]$$

$$\varphi = \frac{D}{\Lambda} \Big/ \frac{RT}{F^2}$$

* D_1 ne peut être ajusté par moindres carrés en raison de la très faible proportion des paires dans le domaine de concentration étudié.

TABLEAU B1-VII

Valeurs calculées dans le modèle d'association

Les coefficients d'autodiffusion sont exprimés en 10^{-5} cm^2/s

Ag Cl	$D_2 = 0,4$	$D_3 = 0,7$	$D_4 = 0,8$

NaCl mole/l C	1	0,4	0,1
D	0,719	0,595	0,550
φ	0,377	0,495	0,950
Λ	71,7	45,3	18,6

Ag Br	$D_2 = 0,4$	$D_3 = 0,85$	$D_4 = 0,85$

NaBr moles/l C	1	0,4	0,1	0,05	0,02
D	0,797	0,735	0,593	0,533	0,502
φ	0,503	0,533	0,632	0,729	0,933
Λ	59,5	51,8	35,2	27,4	20,2

Ag I	$D_2 = 0,35$	$D_3 = 0,80$	$D_4 = 0,80$

NaI moles/l C	1	0,4	0,1	0,05	0,02
D	0,796	0,788	0,754	0,716	0,635
φ	0,454	0,480	0,505	0,521	0,555
Λ	65,9	61,7	56,0	51,6	43,0

Comme dans les autres cas, les données de transport sont insuffisantes pour résoudre complètement ce système.

Cependant, il est possible de connaître à priori toutes les valeurs de α_i en supposant bien connues les constantes de complexation données par la littérature. Dans ce cas, nos données expérimentales permettent d'en déduire les coefficients de diffusion Di des différentes entités présentes.

C'est ce qui a été effectué, et les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau B1VII).

Il est bon de rappeler que ces valeurs présentent une incertitude d'au moins 10 % qui correspond à l'influence des incertitudes sur les constantes de formation des complexes.

Les ordres de grandeur obtenus pour les coefficients de diffusion montrent en premier lieu que les résultats de nos mesures sont bien compatibles avec le mécanisme de mise en solution de l'argent par formation de complexes successifs avec les concentrations déterminées par LIESER.

Une dernière remarque concerne les valeurs elles-mêmes des coefficients de diffusion. Nous pouvons en effet indiquer les ordres de grandeurs suivantes :

$D \quad \{Ag\ X_2\}^- \qquad 0{,}4 \ 10^{-5}\ cm^2/s$

$D \quad \{Ag\ X_3\}^{2-} \qquad 0{,}7 \ 10^{-5}\ cm^2/s$

$D \quad \{Ag\ X_4\}^{3-} \qquad 0{,}8 \ 10^{-5}\ cm^2/s$

Ces coefficients de diffusion sont faibles et plus petits d'un facteur 2 que celui de l'ion Ag^+. Ce résultat est différent de celui observé dans le cas de nombreux complexes réels. En effet, nous avions déjà observé que les coefficients de diffusion de $\{Zn\ Cl_4\}^{2-}$ (77) $\{Cd\ Cl_4\}^{2-}$ (77) $\{Hg\ I_4\}^{2-}$ (69) étaient du même ordre de grandeur et même légèrement supérieurs à ceux des ions libres correpondants.

Il en résulte que ces complexes halogénés de l'Argent peuvent avoir une structure différente de celle des autres complexes halogénés, en particulier, leur dimension serait plus importante ce qui signifierait que ces complexes se forment sans perte de molécules d'eau de solvatation (complexes externes), tout au moins

pour le 1er complexe $\left[Ag\ X_2\right]^-$. Ensuite nous constatons que le coefficient de diffusion augmente lorsque le nombre de coordinats augmente ce qui ne peut s'expliquer que par un phénomène de désolvatation progressive.

d) Conclusion partielle :

Les propriétés de transport de l'argent dans les solutions d'halogénures alcalins confirment l'interprétation proposée par LIESER pour expliquer la variation de leur solubilité dans ces milieux.

Cette étude nous a permis de préciser certaines caractéristiques structurales des ions complexes formés. La détermination des mobilités et des coefficients de diffusion ionique à l'aide d'indicateurs radioactifs permet une approche nouvelle de l'étude des complexes en solution, puisqu'il est possible de suivre individuellement le déplacement d'espèces se trouvant à des concentrations trop faibles pour être observables par les méthodes physicochimiques classiques.

II) Cas du cyanure d'Argent

a) Phénomènes de solubilité dans les solutions diluées de cyanure d'argent :

L'étude précédente sur les halogénures d'argent nous a permis de mettre en évidence les propriétés de transport des complexes argent-halogénes, et en particulier la détermination de la charge apparente à l'aide de la relation de NERNST-EINSTEIN.

Cette relation a clairement fait apparaître les complexes comprenant plus de 2 coordinats par ion argent.

Les solutions de cyanure vis à vis de l'ion argent ont un comportement voisin de celui des solutions d'halogénures :

- précipitation de cyanure d'argent très insoluble.
- redissolution de ce précipité par formation de complexes contenant plusieurs coordinats par atome d'argent.

Cependant, deux faits séparent nettement le cas du cyanure de celui des halogénures.

- La redissolution de l'argent est totale dès que le rapport CN/Ag est supérieur à 2.
- HCN étant un acide faible tous ces phénomènes présentent un caractère de dépendance marquée vis à vis du pH.

Notre propos n'est pas de décrire ces phénomènes en déterminant les constantes d'association pour les différents équilibres qui participent à ces processus, ce travail ayant été déjà effectué et conduisant à des conclusions assez cohérentes publiées dans la littérature (64)(78) mais simplement de mesurer les propriétés de transport de l'ion Ag^+, en milieu cyanure en les comparant à celle de l'argent dans les halogénures.

Notre apport sera comme précédemment la détermination des coefficients d'autodiffusion et des mobilités ioniques.

En raison de la grande solubilité du cyanure d'argent dans les solutions de cyanure, nous n'aurons pas ici de difficultés à nous placer en deçà du domaine de précipitation de l'argent. Nous travaillons dans des solutions de concentration en argent 10^{-2} M ou 10^{-1} M, la concentration de cyanure étant variable, le rapport CN/Ag variant de 2 à 20.

Pour préciser les conditions physicochimiques, dans lesquelles nous opérons, nous indiquerons dans chaque cas les résultats de mesure de pH.

Signalons que nos solutions sont préparées dans tous les cas par addition de cyanure de potassium à une solution de nitrate d'argent.

La mesure du pH correspond au pH d'équilibre de ces solutions. Ces solutions étant conservées à l'abri de l'air et de la lumière, nous n'avons pas observé de variation notable de pH à l'échelle de temps de notre travail, soit une dizaine de jours, ce qui correspond à la durée de quelques expériences de diffusion.

Nous nous trouvons donc dans tous les cas en présence d'une solution homogène qui ne présente aucune tendance à l'opalescence ni au dépôt d'un quelconque précipité même après ultracentrifugation au moyen d'une ultracentrifugeuse BECKMAN à 14000 tours minutes.

TABLEAU B II 1

SOLUBILITÉ DE AgCN EN FONCTION DU pH

pH	4.20	8	8.20	9.10	9.70	10.20	10.50	11	12.20
ubilité Ag moles/l	3.2×10^{-6}	3.3×10^{-6}	3.4×10^{-6}	3.5×10^{-6}	3.7×10^{-6}	4.0×10^{-6}	4.6×10^{-6}	5.7×10^{-6}	12.2×10^{-6}

Nous n'avons donc pas à considérer le domaine d'existence de tel ou tel précipité qu'il s'agisse de cyanure ou d'hydroxyde d'argent.

Cependant, afin de vérifier qu'il nous était possible de mettre en évidence les propriétés classiques de ces équilibres nous avons mesuré à l'aide du traceur Ag-110 M, la solubilité de AgCN exprimée d'après la concentration équivalente d'Argent en fonction du pH, ce dernier étant ajusté au moyen de solutions de soude de pH déterminé. La valeur la plus basse du pH correspond à l'équilibre entre AgCN solide et l'eau bidistillée, cet équilibre étant réalisé après plusieurs lavages successifs à l'eau distillée.

Nous remarquons que cette solubilité varie peu avec le pH, sauf pour les valeurs les plus alcalines, ce qui nous permet de confirmer les valeurs précédemment obtenues dans la littérature (78).

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau B II-1.

La redissolution totale du cyanure d'argent en présence d'un excès de cyanure permet de travailler à des concentrations globales faibles en cyanure donc de force ionique peu élevée, alors que pour dissoudre des quantités même minimes d'halogénures d'argent, il était nécessaire d'ajouter des quantités importantes d'halogénures alcalins, donc de travailler à des forces ioniques élevées.

Ceci doit permettre dans une étape ultérieure d'introduire les termes électrostatiques correspondants aux lois limites tant pour les propriétés thermodynamiques (coefficient d'activité), que pour les phénomènes de transport permettant ainsi de séparer nettement les termes chimiques d'association des contributions électrostatiques.

Dans l'interprétation des propriétés de transport de l'argent, dans les solutions de cyanure, nous ferons intervenir tous les équilibres qui ont pu être mentionnés dans la littérature et en particulier nous accorderons la plus grande importance à ceux qui tiennent compte du pH et du produit de solubilité des diverses espèces ioniques.

Nous allons maintenant présenter nos résultats d'autodiffusion et de mobilité ionique en les interprétant à l'aide du modèle d'associations ioniques précédemment développé.

TABLEAU B II - II a

COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION ET MOBILITÉ DE L'ARGENT DANS LES SOLUTIONS AG/CN

C_X moles/l	0.4 E 0	0.2 E 01	0.1 E 0	0.1 E 1	0.3 E 1	0.3 E 0	0.201 E 1	.201 E 0
C_{Ag} moles/l	0.2 E 2	0.1 E 0	0.1 E 1	0.1 E 0	0.1 E 1	0.1 E 0	0.1 E 1	.1 E 0
D_{Ag} mesuré en $10^{-5} cm^2/s$	1.091	0.979	1.130	0.972	1.181	1.067	1.196	1.206
D_{Ag} calculé en $10^{-5} cm^2/s$	1.073	1.055	1.108	1.063	1.142	1.113	1.150	1.150
U_{Ag} / U_{Na} Expérimental	-1.471	-1.405	-1.026	-1.173	-0.720	-0.769	-0.706	-0.752
U_{Ag} / U_{Na} calculé	-1.408	-1.534	-1.159	-1.484	-0.918	-1.127	-0.863	-0.866
Z mesuré	-1.797	-1.913	-1.210	-1.609	-0.813	-0.961	-0.787	-0.831
Z Calculé	-1.748	-1.937	-1.394	-1.861	-1.071	-1.350	-1.000	-1.003

b) Propriétés de transport de l'ion argent en milieu cyanure :

Nous constatons que la charge apparente déterminée à l'aide de la relation de NERNST-EINSTEIN est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les halogénures. Cette charge varie entre - 1 et - 2 et ne fait pas apparaître d'une manière immédiatement détectable l'existence de complexes d'ordre supérieur à $\left[Ag\ (CN)_3\right]^{2-}$.

En ce qui concerne les coefficients d'autodiffusion et les mobilités, leurs valeurs absolues sont plus grandes d'environ 30 % que celles trouvées dans le cas des halogénures. Pour une force ionique donnée, ce coefficient d'autodiffusion varie peu suivant la valeur du rapport CN/Ag. On note simplement, une légère diminution des coefficients d'autodiffusion lorsque la teneur en cyanure augmente, ce qui doit se traduire par un coefficient de diffusion un peu moins élevé pour les complexes $\left[Ag\ (CN)_3\right]^{2-}$ que pour les complexes $\left[Ag\ (CN)_2\right]^{-}$.

Les résultats des mesures expérimentales sont portées sur le tableau BII-IIa où l'on a fait apparaître la variation du coefficient de diffusion D en fonction de la concentration C et de la force ionique, ainsi que les valeurs des mobilités dans les mêmes conditions.

Selon la méthode décrite précédemment la charge apparente a été calculée par la relation diffusion-mobilité, en négligeant les termes correctifs d'interaction électrostatique.

Nous savons à priori, compte-tenu des calculs rigoureux effectués précédemment, que cette charge apparente expérimentale doit être légèrement inférieure à la charge réelle de l'espèce présente.

L'interprétation quantitative de ces résultats nécessite la mise en équation des différents équilibres ioniques susceptibles de se produire ; ceci permet d'obtenir les proportions des différentes entités présentes en solution et ne pose pas de difficultés particulières, la plupart des constantes se trouvant dans la littérature abondamment rassemblées, sans divergence appréciable nécessitant une nouvelle détermination. Il est alors possible d'évaluer la contribution de chacune des entités aux phénomènes de transport de l'argent en milieu cyanure et d'en déduire les paramètres de transport caractéristiques de chaque espèce par comparaison avec nos résultats expérimentaux. Signalons que nos

TABLEAU BII-II b

EQUILIBRES IONIQUES DANS LES SOLUTIONS Ag/CN

Notations

$Ag = A^+$

$CN^- = X^-$

$$\beta_n = \frac{[AX_n^{n-1}]}{[A^+][X^-]^n}$$

Soit $\beta_1 = [AX] / [A^+][X^-]$

$\beta_2 = [AX_2^-] / [A^+][X^-]^2$

$\beta_3 = [AX_3^{2-}] / [A^+][X^-]^3$

Dissociation de l'acide : $K_s = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$

Formation de l'hydroxyde $P_{12} = [AOH] / [A^+][OH^-]$

Bilan matière $C_A = [A^+] + [AX] + [AX_2^-] + [AX_3^-] + [AOH]$

$C_X = [X^-] + [HX] + [AX^-] + [2\,AX_2^-] + [3\,AX_3^-]$

Electrolyte support :

$\mathcal{C}_X = [K^+]$ correspondant à CN^- dans KCN

$\mathcal{C}_A = [NO_3^-]$ correspondant à Ag^+ dans $AgNO_3$

Produit ionique de l'eau :

$$K_W = [H^+]\,[OH^-]$$

Condition d'électroneutralité :

$$[H^+] + [A^+] + \mathcal{C}_X = \mathcal{C}_A + K_W / [H^+] + [X^-] + [AX_2^-] + 2[AX_3^{2-}]$$

Equilibres de précipitation (éventuels)

Précipitation de AgCN

à partir de Ag^+ et CN^-

$P_A = [A^+][X^-]$

à partir de Ag^+ et de $Ag(CN)_2^-$

$P_B = [A^+][AX_2^-]$

Précipitation de AgOH

$P_{OH} = [A^+][OH^-]$

résultats sont compatibles en première approximation avec l'ensemble des résultats de la littérature. Nous n'observons que le complexe $\left[Ag\ (CN)_3\right]^{2-}$ pour les fortes teneurs en cyanure. L'existence du complexe $\left[Ag\ (CN)_4\right]^{3-}$ qui a été parfois avancée paraît hautement improbable pour les rapports de concentration CN/Ag se trouvant dans le domaine que nous avons étudié.

Ce que nous pouvons dire en tout cas, c'est que nos méthodes ne mettent pas en évidence un tel complexe dans les conditions analogues à celles où elles nous permettent de détecter sans ambiguité celle du complexe $\left[Ag\ I_4\right]^{3-}$.

Nous développons dans le tableau BII-IIb le calcul des équilibres ioniques en solutions de cyanure ; et dans le tableau BII-IIc l'expression des coefficients de diffusion, des mobilités ioniques et de la charge apparente dans ces solutions (BII-IIa) (BII-IIc)

Le tableau BII-III montre comment il est possible de calculer par un processus itératif les proportions des différentes espèces ioniques en solution.

Ces calculs permettent une description quantitative des équilibres ioniques dans les solutions de cyanure d'argent, et en particulier, nous avons dans une première approche calculé le pH que devrait prendre nos solutions en négligeant des phénomènes de carbonatation et les termes électrostatiques des coefficients d'activité.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau BII-IV Nous constatons que, sauf pour les solutions diluées du complexe stoechiométrique $\left[Ag\ (CN)_2\right]^-\ K^+$ sans excès de cyanure susceptible de fixer le pH par effet tampon, il y a un excellent accord entre les pH prévus et mesurés. Ce qui montre qu'il existe une compensation partielle des termes de coefficient d'activité, et que les constantes de stabilité, données par la littérature, permettent la description satisfaisante des propriétés acido-basiques du milieu.

Dans la suite du traitement nous avons fixé la valeur du pH à sa détermination expérimentale, ce qui nous permet d'avoir une représentation plus réaliste des phénomènes qui se produisent pratiquement en solution, incluant la carbonatation éventuelle de la solution au contact de l'air (dans le cas des solutions de $\left[Ag\ (CN)_2\right]^-$).

TABLEAU B II - II c

COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION, CONDUCTIVITES IONIQUES ET CHARGE APPARENTE DE L'ARGENT DANS LES SOLUTIONS Ag/CN.

$$D_{Ag} = \frac{[A^+]}{C_A} D_{A^+} + \frac{[AX]}{C_A} + D_{AX} + \frac{[AX_2^-]}{A} D_{AX_2^-} + \frac{[AX_3^{2-}]}{C_A} D_{AX_3^{2-}} + \frac{[AOH]}{C_A} D_{AOH}$$

$$\Lambda_{Ag} = \frac{F^2}{RT} \left\{ \frac{[A^+]}{C_A} D_{A^+} + \frac{[AX_2^-]}{C_A} D_{AX_2^-} + 2 \frac{[AX_3^-]}{C_A} D_{AX_3^{2-}} \right\}$$

$$\Phi_{Ag} = \frac{D_{Ag}}{\Lambda_{Ag}} / \frac{RT}{F^2}$$

$$Z_{Ag} \text{ apparent} = - \left\{ 1 + \frac{[AX_3^{2-}]}{C_A} \frac{D_{AX_3^{2-}}}{D_{Ag}} - \frac{[AX]}{C_A} \frac{D_{AX}}{D_{Ag}} - \frac{[AOH]}{C_A} \frac{D_{AOH}}{D_{Ag}} \right\}$$

Cette expression fait apparaître les diverses contributions à Z apparent.

- La formation des complexes d'ordre supérieur à 2 donnent une charge très négative
- Les complexes neutres (ou les précipités) diminuent la charge apparente en valeur absolue.

CALCUL DU pH

Approximation d'ordre zéro :

on est en milieu basique $[H^+] \ll [OH^-]$

De la relation d'électroneutralité nous tirons :

$$\frac{K_W}{[H^+]} = [A^+] + \mathcal{C}_X - \mathcal{C}_A - [X^-] - \beta_2 [A^+][X^-]^2 - 2\beta_3 [A^+][X^-]^3 = B$$

Soit $[H^+] = K_W / \left[[A^+] + \mathcal{C}_X - \mathcal{C}_A - [X^-] - \beta_2 [A^+][X^-]^2 - 2\beta_3 [A^+][X^-]^3 \right]$

$$[H^+] = K_W / B$$

Approximation d'ordre 1.

On tient compte des ions $[H^+]$ dans l'expression de la condition d'électroneutralité

$$\frac{K_W}{[H^+]} - [H^+] = B \quad \text{soit} \quad [H^+] = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4K_W}}{2}$$

La correction au premier ordre nous donne :

$$[H^+] = \frac{K_W}{B} \left\{ 1 - \frac{K_W}{4B^2} \right\} \quad (00)$$

Les concentrations des autres ions seront claculées par un processus itératif décrit dans le tableau B II III B.

Cas d'un pH connu déterminé expérimentalement

Connaissant $[H^+]$ si l'on possède une première évaluation de $[X^-]$ (par ex : $[X^-] = \mathcal{C}_X - 2\mathcal{C}_A$, si on admet que l'espèce prépondérante est $[AX_2^-]$) il est possible de tirer une première approximation de $[A^+]$ à l'aide de la condition d'électroneutralité.

$$[A^+] = \frac{K_W / [H^+] + \mathcal{C}_A - \mathcal{C}_X - [H^+] + [X^-]}{1 - \beta_2 [X^-]^2 - 2\beta_2 [X^-]^3} \qquad (0)$$

Cette première approximation sera ensuite améliorée par utilisation du processus itératif décrit dans le tableau B II III B.

TABLEAU B II III A

TABLEAU BII-III B

PROCESSUS ITERATIF DE CALCUL DES CONCENTRATIONS IONIQUES DANS LES SOLUTIONS AG/CN

$$(I)\quad [A^+] = C_A / \left\{ 1+\beta_1 [X_1^-] + \beta_2 [X^-]^2 + \beta_3 [X^-]^3 + P_{12} [OH^-] \right\}$$

$[OH^-] = K_W / [H^+]$ $[H^+]$ calculé ou mesuré suivant le cas (Tableau B II - III a)

d'où :

$$(II)\quad [X^-] = C_X / \left\{ 1 + [H^+]/K_S + \beta_1 [A^+] + 2\beta_2 [A^+][X^-] + 3\beta_3 [A^+][X^-]^2 \right\}$$

On choisit une valeur initiale de $[X^-]$ par exemple $[X^-] = C_X - 2\varepsilon_A$. On en déduit une première valeur de $[A^+]$ soit d'après (I) soit d'après (0) tableau B II III A

- Si le pH est connu, cette première valeur de $[A^+]$ permet de calculer $[X^-]$ à l'approximation suivante d'après (II). La nouvelle valeur de $[X^-]$ permet de recalculer $[A^+]$ et ainsi de suite jusqu'à ce que les valeurs de $[X^-]$ et de $[A^+]$ ne changent plus que d'un incrément inférieur (en valeur absolue ou relative) à un seuil fixé à l'avance. Il est alors possible de calculer de proche en proche les concentrations des diverses espèces.
La convergence de ce processus itératif est assurée par la considération suivante :
(II) est une équation du type $x = g(x)$ et $|g'(x)| < \frac{1}{1+|H^+|/K_S} < 1$
Dans la pratique la convergence du processus itératif est obtenue au bout de quelques dizaines d'itérations. Le critère de convergence choisi est que la variation relative de $[A^-]$ et de $[X^+]$ à la dernière itération soit inférieure à 1/10000 en module.
- Dans le cas où l'on désire calculer également le pH, le processus est analogue au précédent. Simplement, à chaque interation, entre le calcul de A^+ et celui de X^- on intercale l'évaluation de H^+ d'après l'expression (00) du tableau B II III A

$$[H^+] = \frac{K_W}{B} \left\{ 1 - \frac{K_W}{4B^2} \right\}$$

avec $B = [A^+] + \varepsilon_X - \varepsilon_A - [X^-] - \beta_2 [A^+][X^-]^2 - 2\beta_3 [A^+][X^-]^3$

Nous avons porté dans le tableau BII-IV les proportions des diverses espèces contenant de l'argent et les produits des solubilités calculés pour tous les ions pouvant donner lieu à un phénomène de précipitation. Nous constatons que dans tous les cas, nous nous trouvons en deçà de la limite de précipitation : qu'il s'agisse de AgCN, de Ag $\{Ag(CN)_2\}$ et de AgOH. Ces valeurs permettent le calcul d'une charge apparente que nous avons portée à côté des valeurs expérimentales : il y a un excellent accord entre les valeurs calculées et celles mesurées, sauf dans le cas du rapport $Ag/CN = \frac{1}{2}$ où les valeurs expérimentales font apparaître une charge inférieure à l'unité, alors que la prévision théorique nous conduit à admettre l'existence prépondérante de $\left[Ag(CN)_2\right]^-$ pour cette concentration.

Il est possible que les points expérimentaux correspondant à $Ag/CN = \frac{1}{2}$ soient entachés d'erreur en ce qui concerne les mesures de mobilité, par suite de la difficulté à réaliser sur le support (bande de papier) un rapport Ag/CN rigoureusement constant. Dès que ce rapport devient inférieur à 2, il y précipitation de AgCN et la mobilité apparente s'en trouve diminuée d'une manière notable. Par contre, ce phénomène n'est pas gênant pour les teneurs plus fortes en cyanure.

C/RELATION ENTRE LE COEFFICIENT DE DIFFUSION ET LA STRUCTURE DES ASSOCIATIONS

a) Caractères structuraux ioniques :

Nous nous proposons maintenant de comparer les paramètres que nous avons déterminés au cours des études précédentes : (CsBr dans les milieux hydroorganiques ; Ag dans les solutions d'halogénures et de cyanures) à ceux qui ont été obtenus par des traitements analogues dans le cas d'autres systèmes ioniques.

Les principales conséquences que l'on peut tirer de cette étude sont les suivantes :

TABLEAU B II - IV

ENTITÉS CONTENANT DE L'ARGENT, PRÉSENTES DANS LES SOLUTIONS Ag/CN

C_x moles/l	0.4E0	0.2E01	0.1E0	0.1E1	0.3E1	0.3E0	0.201E1	.201E0
C_{Ag} moles/l	0.2E2	0.1E0	0.1E1	0.1E0	0.1E1	0.1E0	0.1E1	.1E0
pH expérimental	11.27	11.86	11.05	11.62	10.58	11.04	9.35	9.52
pH calculé	11.40	11.75	11.07	11.56	10.63	11.04	9.60	10.27
C_{Ag^+} moles/l	0.413E-22	.205E-23	.108E-20	.261E-22	.123E-18	.169E-19	.369E-14	.599E-15
C_{AgCN} moles/l	0.141E-13	.349E-14	.802E-13	.185E-13	.108E-11	.104E-11	.194E-9	.247E-9
$C_{Ag(CN)_2^-}$ moles/l	0.470E-2	.580E-2	.584E-2	.129E-1	.923E-2	.629E-1	.999E-2	.996E-1
$C_{Ag(CN)_3^{2-}}$ moles/l	0.153E-2	.942E-1	.416E-2	.871E-1	.773E-3	.371E-1	.562E-5	.392E-3
C_{AgOH} moles/l	0.137E-22	.265E-23	.216E-21	.195E-22	.834E-20	.330E-20	.148E-16	.354E-17
$\log_{10} Ag^+ CN^-$	-.228E 2	-.235E 2	-.221E 2	-.227E 2	-.209E 2	-.209E 2	-.187E 2	-.186E 2
$\log_{10} Ag^+ Ag CN_2^-$	-.247E 2	-.259E 2	-.232E 2	-.244E 2	-.209E 2	-.209E 2	-.164E 2	-.162E 2
$Ag^+ OH^-$	.812E-25	.157E-25	..127E-23	.115E-24	.493E-22	.195E-22	.874E-19	.209E-19
Zap calculé	-1.748	-1.937	-1.394	-1.861	-1.071	-1.350	-1.000	-1.003
Zap mesuré	-1.797	-1.913	-1.210	-1.609	-0.813	-0.961	-0.787	-0.831

TABLEAU BII-IV B

CONSTANTES THERMODYNAMIQUES ET COEFFICIENT DE TRANSPORT DANS LES SOLUTIONS

AG/CN

Constantes thermodynamiques. (64-78)

$\beta_1 = 10^9$ $\beta_2 = 9.772\ 10^{20}$ $\beta_3 = 9.333\ 10^{21}$ $P_{12} = 169.16$

$K_S = 5.035 \times 10^{-10}$ $K_W = 1.056\ 10^{-14}$

$\log 10\ P_A = -15.150$

$\log 10\ P_B = -11.346$

$P_{OH} = 5.248 \times 10^{-9}$

$D_{Ag^+} = 1.647 \times 10^{-5}\ cm^2/s$ $D_{Na^+} = 1.333 \times 10^{-5}\ cm^2/sec$

On trouve en effet, en développant l'ensemble des calculs

$D_{Ag\ (CN)_2^-} = 1.15 \times 10^{-5}\ cm^2/s$ $D_{Ag\ (CN)_3^{2-}} = 1,05 \times 10^{-5}\ cm^2/s$

1) Les coefficients de diffusion individuels D^+ et D^- des ions présents en solution varient en fonction de la force ionique suivant une loi que nous avons exposée et vérifiée. Nous avons en particulier pu confirmer que la pente en fonction de $C^{1/2}$ est suffisamment faible pour permettre d'atteindre avec une grande sécurité les valeurs limites D°_+ et D°_- des ions simples à dilution infinie. On a ainsi pu montrer en premier lieu que la relation de NERNST-EINSTEIN se vérifiait à mieux de 1 % près sur les valeurs extrapolées.

2) Ces valeurs D^+ et D^- permettent de calculer dans chaque cas (électrolyte simple ou mélange complexe d'électrolytes) les nombres de transport que nous trouvons très voisins de ceux obtenus expérimentalement par M. et J. PERIE (67) ainsi que R. KAY et FRATIELLO (79).

Nous sommes alors en mesure de connaître les grandeurs de transport individuelles de chacun des ions et de suivre leur évolution en fonction de la composition du solvant. Ainsi, alors que la plupart des propriétés globales de l'électrolyte indiquent simplement une décroissance générale de la mobilité des ions, nos résultats montrent que la mobilité du cation décroit plus vite que celle de l'anion lorsque la teneur en dioxanne augmente. Le même effet a été d'autre part, observé dans notre laboratoire dans le cas de solutions de NaCl dans des mélanges de solvants. Quoique encore qualitatif, ce résultat est en excellent accord avec les hypothèses extrathermodynamiques appliquées aux mesures de tension de vapeur en solvant mixte qui font apparaître dans ces mélanges une solvatation préférentielle des cations par les molécules de solvants organiques.

3) L'étude de la relation diffusion-mobilité permet de s'assurer que les constantes K_A d'associations obtenues par d'autres méthodes sont compatibles avec les propriétés de transport de l'électrolyte.

Ainsi, dans les cas particuliers de solutions très diluées d'électrolytes simples 1-1 dans des solvants hydroorganiques nous avons pu confirmer les constantes K_A de formation de paires déduites par la méthode de JUSTICE à partir des mesures de conductibilité.

Pour des associations d'ordre plus élevé, dans des électrolytes faisant intervenir divers types d'ions, nos mesures des propriétés individuelles permettent de présenter un modèle structural cohérent, en conformité avec les données thermodynamiques précisant les proportions, des divers types d'associations ainsi que la mobilité propre de chacune des entités.

4) Bien entendu, une nouvelle série de grandeurs de transport est atteinte par nos mesures ; il s'agit des coefficients de diffusion de chaque type d'associations observées, diffusion des paires Dp, diffusion des ions complexes tels que : $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(CN)_3]^{2-}$ etc ... Ces grandeurs elles-mêmes permettent d'avancer des propositions quant à la structure de solvatation de ces entités, ainsi que l'évolution de cette structure lorsque la composition du solvant varie.

b) Structure et coefficient de diffusion des espèces associées :

1) Mélanges eau-dioxanne.

Si nous considérons les valeurs de Dp pour CsBr dans les mélanges eau-dioxanne, nous constatons que, pour chaque teneur en dioxanne, Dp est voisin de celui que nous avons déterminé par ailleurs pour NaCl (80).

% de dioxanne	60.5	80
Dp NaCl en 10^{-5} cm^2/s	0.36	0.25
% de dioxanne	60	82.82
Dp CsBr en 10^{-5} cm^2/s	0.28	0.21

COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES PAIRES POUR NaCl et CsBr DANS LES MELANGES EAU-DIOXANNE

Les paires NaCl et CsBr sont par conséquent des entités de taille comparable. En outre, comme les valeurs de Dp sont plus faibles que les coefficients d'autodiffusion des ions libres, il est probable que la formation de ces paires s'effectue sans modification de la solvatation des ions (complexe externe), l'entité résultante ayant un encombrement nettement plus élevé que celui des ions libres pris individuellement.

Il nous parait intéressant de comparer ce résultat à ceux obtenus dans le cas d'électrolytes 2-2, ($CoSO_4$ et $ZnSO_4$) en solution dans l'eau.

Ces deux électrolytes ayant en commun l'ion sulfate, les différences de leurs comportements mettront en évidence les caractères particuliers de Co^{++} et de Zn^{++}.

La seule singularité se trouve dans la valeur du coefficient de diffusion des paires qui se trouve être voisin de 0.40×10^{-5} cm^2/s pour $ZnSO_4$ et 0.65×10^{-5} cm^2/s pour $CoSO_4$. Cette différence est importante. En outre, dans le cas de $ZnSO_4$, le coefficient de diffusion des paires est notablement inférieur à celui des ions libres. Comme pour les électrolytes 1-1 dans les mélanges eau-dioxanne, nous interpréterons ce résultat comme traduisant l'existence pour les ions à l'intérieur de la paire, d'une structure de solvatation voisine de celle des ions libres.

Par contre pour $CoSO_4$ la valeur du coefficient de diffusion de paires est voisine du coefficient de diffusion des ions Co^{++} libres, ce qui signifie que les paires $CoSO_4$ sont de petite taille, l'ion $SO_4^{=}$ pouvant jouer le rôle de coordinat à la place de H_2O au voisinage de Co^{++}.

2) Argent dans les solutions d'halogénures et de cyanures.

Nous distinguerons deux types d'évolution dans les coefficients d'autodiffusion des complexes halogénés ou cyanés de l'argent :

I/ L'évolution en fonction du nombre de coordinats fixés par atome d'argent

II/ L'évolution en fonction de la nature de ces coordinats.

Dans tous les cas, nous constatons que le coefficient d'autodiffusion varie assez peu en fonction du nombre de coordinats associés. Dans le cas de cyanures, une légère diminution est observée lorsque le nombre de coordinats augmente. Dans le cas des halogénures une légère variation en sens inverse est observée

En fait une légère décroissance pour les espèces d'ordre supérieur est prévisible car en général, celles-ci ne sont observées qu'en milieu très concentré. Il s'ensuit que l'augmentation de la viscosité et les interactions électrostatiques diminent les coefficients d'autodoffusion de toutes les espèces et ces coefficients d'autodiffusion apparents peuvent être inférieurs de 10 à 15 % aux valeurs qu'ils prendraient à dilution infinie. Nous émettrons donc l'hypothèse qu'au cours de la formation successive des complexes (argent halogénures) ou (argent cyanures) la taille des entités diffusantes varie peu avec le nombre de coordinats fixés.

La même observation était apparue dans l'étude de la diffusion des complexes successifs de Zn^{++} ou de Cd^{++} avec les halogénures (81) et nous pensons qu'une interprétation identique peut être formulée selon laquelle les coordinats successifs se fixent par déplacement d'un nombre à peu près équivalent de molécules de solvant de la sphère de solvatation.

Il n'existe pas de variations sensibles des coefficients de diffusion des entités associées lorsqu'on passe du chlorure à l'iodure. Ceci nous montre que la structure des entités associées se modifie peu lorsque l'on passe d'un complexe à l'autre, en particulier ces coefficients de diffusion étant assez faibles nous en déduisons que l'ion argent reste solvaté tout au moins partiellement lors de la formation de telles entités. Cette remarque est confirmée par la non observation de vibrations directes argent-halogénures (82) par spectroscopie.

Par contre, les coefficients de diffusion des complexes argent-cyanure sont environ 50 % plus élevés que ceux des complexes argent halogénures.

Par ailleurs, la vibration directe métal-coordinat a été observée pour Ag-C dans le cas de $[Ag(CN)_2]^-$ (83).

Il faut noter que de telles vibrations ne sont rencontrées que pour certains complexes cyanés. (Réf. 82, 83).

Nos résultats d'autodiffusion associés aux observations spectroscopiques constituent un ensemble cohérent de présomptions permettant d'affirmer que les complexes argent-cyanures se comportent comme des complexes "internes" alors que les complexes argent halogénures sont plutôt de nature "externe".

V/ INFLUENCE D'UN GRADIENT DE POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE SUR LA DIFFUSION D'UN TRACEUR

I/ RAPPEL SUR LA DIFFUSION CHIMIQUE ET DESCRIPTION DU GRADIENT DE CONCENTRATION EN ELECTROLYTE.

Le phénomène d'autodiffusion qui a été étudié précédemment est difficile à atteindre du point de vue expérimental en raison de la nécessité d'employer des isotopes, mais il est très simple du point de vue de sa signification physique.

En revanche, le phénomène de diffusion chimique dont l'observation expérimentale ne présente aucune difficulté et qui a fait l'objet de nombreuses déterminations anciennes, comporte, dans l'analyse détaillée de son mécanisme, une grande complexité.

La relation entre les coefficients de diffusion de l'électrolyte et les coefficients de diffusion individuels des ions est très simple à dilution infinie (relation de NERNST-HARTLEY) et devient rapidement très complexe pour des valeurs finies de la concentration, chaque coefficient étant une fonction de la concentration dont les termes au-delà de la loi limite en $C^{1/2}$ (30, 84) n'ont été trouvés que très récemment (85, 86, 88). Le problème que nous envisagerons dans la présente étude est la relation entre les processus d'autodiffusion et de diffusion chimique lorsqu'on les met en oeuvre simultanément au sein d'une même solution d'électrolyte.

Les processus d'autodiffusion et de diffusion sont extrêmement voisins puisque dus à l'agitation thermique, tous deux sont exprimés par le parcours moyen par unité de temps dans la théorie élémentaire du parcours aléatoire (RANDOM-WALK).

Dans le cas d'une solution d'électrolyte, la valeur du coefficient d'autodiffusion dépend essentiellement de l'interaction ion-solvant, interaction qui est peu modifiée par l'élévation de la concentration, tout au moins pour les solutions aqueuses d'électrolytes 1-1 à des concentrations inférieures à 1 M. Par conséquent, le processus d'autodiffusion ne sera que peu affecté par un gradient de concentration chimique au sein de la solution, c'est-à-dire par un phénomène de diffusion chimique simultané.

Cette première propriété, que nous avons d'ailleurs vérifiée dans nos expériences, est une excellente illustration de la propriété du random-walk. En effet, on obtient déjà une excellente approximation du phénomène de diffusion de chacune des particules en admettant le cheminement aléatoire de chacune d'elles. Il s'ensuit que le flux d'un traceur (radioactif par exemple) ne sera pas pratiquement influencé par un flux macroscopique d'autres espèces, que ce flux macroscopique soit de même direction ou de direction inverse par rapport à celui du traceur.

Dans le cas général où le phénomène d'autodiffusion se produit dans une solution où règne déjà un gradient de concentration saline, nous aurons donc simultanément un flux de traceur et un flux de sel dont les directions pourront être différentes. Localement nous supposerons qu'il s'établit très rapidement un régime stationnaire c'est à dire que les potentiels électriques et les champs correspondants prennent leur valeur stationnaire en chaque point (89, 90, 91, 94).

Dans chaque élément de volume de solution, il y aura donc simultanément un flux d'électrolyte (de même sens ou de sens inverse). Puisque le phénomène d'autodiffusion n'est que peu influencé par la composition chimique du milieu, le traceur pourra donc se déplacer même si le flux de sel est à contre-courant, nous verrons même que dans certains cas, il peut être accéléré par le contre-courant.

Tous ces processus étant le plus souvent non stationnaires à l'échelle de temps de la durée d'une expérience, on conçoit la complexité de la description mathématique des phénomènes, la solution des équations correspondantes sera non analytique et on

l'obtiendra par des méthodes numériques. Pour analyser le phénomène de diffusion d'un traceur radioactif dans un gradient de concentration en sel, nous serons amenés à tenir compte des termes suivants :

1) Forces et flux de diffusion :

a) L'équation qui définit le flux de particules i dans un électrolyte est :

$$\vec{J}_i = n_i \vec{v}_i = n_i B_i \sum_k \vec{F}_i^{\,k} \qquad (1)$$

n_i est la concentration des ions i,
v_i est leur vitesse qui est le produit de leur mobilité
B_i par la résultante des forces appliquées à l'ion i, $\sum_k \vec{F}_i^{\,k}$

Les processus de diffusion sont la résultante de plusieurs termes :

- Des forces gradient de potentiel chimique.

En prenant par exemple un état de référence de LEWIS (37), le potentiel chimique de la particule μ_i s'écrit :

$$\mu_i = \mu^\circ_i + kT \text{ Log } (n_i \gamma_i) \quad \text{(par molécule)} \qquad (2)$$

μ°_i est le potentiel chimique standard de l'ion i,
γ_i son coefficient d'activité, k est la constante de BOLTZMANN et T la température absolue.

Les forces correspondantes sont :

$$\vec{F}_i^{\mu} = - \vec{\nabla}\mu_i - kT \vec{\nabla} \log (n_i \gamma_i) \qquad (3)$$

Dans cette expression on retrouve d'une part la force agissante $\nabla kT \vec{\nabla} \log n_i$ qui était l'unique force imposée aux ions dans le cas de l'autodiffusion. Mais en outre, il apparait un terme supplémentaire $kT \vec{\nabla} \log \gamma_i$ faisant intervenir le gradient de coefficient d'activité. Enfin, dans le cas le plus général il intervient un autre terme qui est dû au champ électrique.

- Des forces coulombiennes.

Un champ électrique existe en solution si les divers ions constitutifs de l'électrolyte possèdent des mobilités différentes.

$$\vec{F}_i^{e} = e_i \vec{E} \qquad (4)$$

e_i est la charge de la particule i qui est alors un ion,
$\vec{E}$ est le champ électrique en solution, car nous savons que l'existence d'un gradient de concentration chimique a pour conséquence un champ électrique de diffusion.

Ayant ainsi indiqué les trois principales forces agissantes nous allons en outre tenir-compte des termes d'interaction. Ainsi une catégorie de forces d'origine coulombienne particulière est le champ de relaxation ΔX_i dû au réarrangement de l'atmosphère ionique des ions.

$$\vec{F}_i^{rel} = e_i \Delta \vec{X}_i \qquad (5)$$

Il existe en outre un champ de vitesse (électrophorèse) dû au déplacement des ions qui transmettent une certaine impulsion au solvant et de ce fait à l'ion considéré. L'incrément de vitesse correspondant $\Delta \vec{v}_i$ sera la correction électrophorétique à la vitesse de l'ion.

Le flux total de particules i est donc la somme de tous les termes énumérés précédemment.

$$\vec{J}_i = n_i \vec{v}_i = - B_i n_i \vec{\nabla} \mu_i + B_i e_i n_i \vec{E} + B_i e_i n_i \Delta \vec{X}_i + n_i \Delta \vec{v}_i \qquad (6)$$

b/ L'évolution dans le temps de la concentration de l'espèce i est définie par l'équation de continuité

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla} . \vec{J}_i = 0 \qquad (7)$$

Cette équation exprime simplement que le flux de l'espèce i est conservatif.

2) Expression des différentes composantes des forces :

Le système physicochimique que nous envisagerons sera constitué par un solvant dans lequel se trouve un électrolyte. Les ions de l'électrolyte qui se trouve à la concentration C sont respectivement figurés par les indices 2 et 3. A la solution ainsi définie est ajoutée une quantité infinitésimale d'un ion traceur qui sera représenté par l'indice 1.

a/ Expression du champ électrique.

Dans l'expression du champ électrique, 1 étant en quantité absolument négligeable, on peut traiter le problème de la diffusion sans en tenir compte, nous développerons ci-après la théorie classique de la diffusion d'un électrolyte.

Le potentiel chimique de l'électrolyte soluté 2-3 est défini par :

$$\mu = \nu_2 \mu_2 + \mu_3 \nu_3 \qquad (8)$$

Si l'électrolyte se dissocie en ν_2 ions 2 et ν_3 ions 3.
Le flux de la particule 2 est :

$$\vec{J}_2 = n_2\vec{v}_2 = - B_2 n_2 \vec{\nabla} \mu_2 + n_2 B_2 e_2 \vec{E} + n_2 \Delta \vec{v}_2 \qquad (9)$$

et pour 3 :

$$\vec{J}_3 = n_3\vec{v}_3 = - B_3 n_3 \vec{\nabla} \mu_3 + n_3 B_3 \vec{E} + n_3 \Delta \vec{v}_3 \qquad (10)$$

Il n'existe pas dans ce cas d'effet de relaxation, les ions 2 et 3, nous le verrons, se déplacent à la même vitesse et n'ont pas à reformer leur atmosphère ionique qui reste symétrique.

La condition d'électroneutralité de la solution impose qu'il n'y ait pas de séparation de charges et que par conséquent tous les ions 2 et3 se déplacent à la même vitesse.

$$\vec{v}_2 = \vec{v}_3 = \vec{v} \qquad (11)$$

En éliminant $\vec{E}$ de (9) et (10) et en utilisant la définition de μ donnée par (8) il vient :

$$\vec{v} = -\frac{B_2 B_3 \vec{\nabla\mu}}{\nu_2 B_3 + \nu_3 B_2} + \frac{\nu_2 B_3 \vec{\Delta v}_2 + \nu_3 B_2 \vec{\Delta v}_3}{\nu_2 B_3 + \nu_3 B_2} \qquad (12)$$

Le champ électrique s'écrit :

$$\vec{E} = \frac{B_2 \vec{\nabla\mu}_2 - B_3 \vec{\nabla\mu}_3}{B_2 e_2 - B_3 e_3} + \frac{\vec{\Delta v}_3 - \vec{\Delta v}_2}{B_2 e_2 - B_3 e_3} \qquad (13)$$

Pour un électrolyte symétrique, $\nu_2 = \nu_3$, si de plus il ne forme pas d'associations dissymétriques et en ne considérant que des domaines de concentration pour lesquels le potentiel de DEBYE et HUCKEL décrira correctement les interactions électrostatiques, il sera admissible d'effectuer l'hypothèse extra-thermodynamique suivante :

$$\vec{\nabla\mu}_2 = \vec{\nabla\mu}_3$$

ce qui revient à admettre l'égalité des coefficients d'activité des deux ions de l'électrolyte.
Dans ces conditions :

$$\vec{E} = \frac{(B_2 - B_3)\vec{\nabla\mu}}{(\nu_2 + \nu_3)(B_2 e_2 - B_3 e_3)} + \frac{\vec{\Delta v}_3 - \vec{\Delta v}_2}{(B_2 e_2 - B_3 e_3)} \qquad (14)$$

$\vec{\Delta v}_2$ et $\vec{\Delta v}_3$ sont les contributions électrophorétiques à la vitesse des ions 2 et 3.

Ce calcul de $\vec{\Delta v}_2$ et $\vec{\Delta v}_3$ est classique, tout au moins en ce qui concerne la loi limite(48). Il conduit aux valeurs suivantes pour les corrections de la vitesse globale et du champ électrique.

$$\frac{\nu_2 B_3 \vec{\Delta v}_2 + \nu_3 B_2 \vec{\Delta v}_3}{\nu_2 B_3 + \nu_3 B_2} = -\vec{\nabla\mu} \frac{K (B_3 - B_2)^2}{12 \pi\eta (1+Ka)(B_3+B_2)^2} \qquad (15)$$

et

$$\frac{\overrightarrow{\Delta v_3} - \overrightarrow{\Delta v_2}}{B_2 e_2 - B_3 e_3} = -\frac{\overrightarrow{\nabla \mu}}{e_2 (B_2 + B_3)} \left[\frac{K \ (B_3 - B_2)}{6\pi\eta (1+Ka) \ (B_2 + B_3)} \right] \qquad (16)$$

Les expressions ci-dessus sont relatives à la loi limite et comprennent la correction de taille finie des ions en 1 + Ka.

Dans cette expression K est le paramètre de DEBYE et HÜCKEL :

$$K^2 = \frac{4}{D \ kT} (n_2 \ e_2^{\ 2} + n_3 \ e_3^{\ 2}) \qquad (17)$$

D est la constante diélectrique du solvant
a est la distance minimale d'approche des ions
η est la viscosité du solvant pur.

Dans les expressions (15) et (16) les premiers termes en K correspondent à la loi limite en $\sqrt{C}$.

Par conséquent, les corrections électrophorétiques à la vitesse et au champ électrique sont au premier ordre en $\sqrt{C}$, par contre la vitesse et le champ électrique ne dépendent pas à l'ordre zéro de la force ionique mais seulement du gradient de potentiel chimique.

b) Nous pouvons maintenant exprimer le flux de soluté 2-3 :

$$\overrightarrow{J} = C \overrightarrow{v} = - C \ (B + \Delta B) \overrightarrow{\nabla \mu} \qquad (18)$$

Dans cette expression C est la concentration de l'électrolyte 2-3, B est la mobilité de l'électrolyte et ΔB la correction électrophorétique correspondante.

B et ΔB sont définis par la relation (12)

$$\mu = \nu_2 \ \mu_2 + \nu_3 \ \mu_3 = \nu_2 \ \mu^\circ_2 + \nu_3 \ \mu^\circ_3 + 2 \ kT \ \mathrm{Log} \ (C \ \gamma_{\pm}) \qquad (19)$$

et

$$\overrightarrow{\nabla \mu} = \frac{2 \ kT}{C} \left(1 + \frac{d \log \gamma_{\pm}}{d \log C}\right) \overrightarrow{\nabla C} \qquad (20)$$

$\gamma_{\pm}$ est le coefficient d'activité ionique moyen en solution.

L'équation du flux fait donc intervenir à l'ordre zéro le coefficient de diffusion D défini par :

$$\vec{J} = - D \vec{\nabla} C = - \frac{2\, kT\, B_2\, B_3 \vec{\nabla} C}{B_2 + B_3} \qquad (21)$$

(C) Le flux du traceur 1 sera évalué de la manière suivante : tout d'abord, nous remarquerons que le flux des particules 2-3 n'est pas perturbé, ce qui signifie en outre que la valeur du champ électrique auquel est soumis l'ion 1 est celle fournie par (14).

Nous aurons donc à calculer le flux de l'espèce 1 en tenant compte des interactions de 1 avec les espèces 2 et 3. Ce flux global de la particule 1 sera donc d'après (6)

$$\vec{J_1} = n_1 \vec{v_1} = - n_1 B_1 \vec{\nabla \mu_1} + n_1 B_1 e_1 \vec{E} + n_1 B_1 e_1 \vec{\Delta X_1} + n_1 \vec{\Delta v_1} \qquad (22)$$

Dans cette expression intervient un terme de potentiel chimique.

- Terme de potentiel chimique :

$$\mu_1 = \mu^{\circ}_1 + kT \log n_1 \gamma_1 \qquad (23)$$

$$\vec{\nabla \mu_1} = kT \frac{\vec{\nabla} n_1}{n_1} + kT \frac{d \ln \gamma_1}{d C} \vec{\nabla C} \qquad (24)$$

Dans cette expression, si la charge et les propriétés de l'ion 1 sont identiques à celle d'un des ions 2 ou 3 (cas d'une particule isotopique) γ_1 pourra être pris égal à $\gamma_{\pm}$. (Hypothèse valable dans le domaine des solutions diluées).

On va mettre $\vec{J_1}$ sous la forme d'une somme due aux différentes contributions. La contribution due au potentiel chimique de l'ion sera :

$$\vec{J_1}\mu = - B_1\, kT \vec{\nabla n_1} - n_1 B_1\, kT \vec{\nabla C}\, \frac{d \ln \gamma_1}{dC} \qquad (25)$$

$$\vec{J_1}\mu = - D_1 \vec{\nabla n_1} - n_1\, D_1 \vec{\nabla C}\, \frac{d \ln \gamma_1}{dC} \qquad (26)$$

Ce qui définit le coefficient de diffusion D_1 de l'ion 1.

On remarquera qu'il intervient dans le dernier terme de l'équation (24) la variation du coefficient d'activité de l'ion 1 avec la concentration de l'électrolyte.

- Termes de gradient de potentiel chimique :

Rappelons que les gradients de potentiel chimique du sel et de l'ion traceur sont donnés par les expressions (20) et (24).

Dans ces deux expressions intervient le coefficient d'activité ionique moyen $\gamma_{\pm}$ dont la valeur sera prise égale, d'après la théorie de DEBYE et HUCKEL, à :

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{e_2^2 \; K}{2 \; DkT \; (1 + Ka)} \qquad (27)$$

Pour la dérivée par rapport à la concentration (rexprimée en mole/l).

$$\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dC} = \frac{- e_2^2}{2 \; DkT} \; \frac{d}{dK} \left(\frac{K}{1 + Ka} \right) \frac{dK}{dC} \qquad (28)$$

avec $$\frac{dK}{dC} = \frac{1}{2 \sqrt{C}} \left(\frac{8 \; N \; e^2}{1000 \; DkT} \right)^{1/2} \qquad (29)$$

Dans cette expression N est le nombre d'Avogadro. Nous avons donc donné dans ce paragraphe l'expression complète du flux en fonction des paramètres de l'électrolyte, du traceur et du solvant. Les termes électrostatiques sont inclus dans ces flux et les corrections correspondantes comprennent tous les termes en $\sqrt{C}$. Le flux de sel, nous l'avons vu, n'est pas perturbé par le flux traceur qui se trouve en quantité infinitésimale, mais par contre le flux de traceur comprend un terme proportionnel au gradient de potentiel chimique du sel que nous allons expliciter.

- Terme de champ électrique :

Ce terme nouveau par rapport à l'autodiffusion simple intervient à l'ordre zéro indépendamment de la concentration et n'existe pas lorsque l'autodiffusion se produit seule d'après (14). Le champ électrique se met sous la forme :

$$\vec{E} = \varepsilon_o \vec{\nabla \mu} + \Delta\varepsilon \vec{\Delta \mu} = (\varepsilon_o + \Delta\varepsilon) \vec{\nabla \mu} \qquad (30)$$

$$\vec{J_1^E} = n_1 B_1 e_1 \vec{E} = n_1 B_1 e_1 (\varepsilon_o + \Delta\varepsilon) \vec{\nabla \mu} \qquad (31)$$

- Terme de relaxation :

L'évaluation de ce terme se fait différemment lorsque l'autodiffusion s'effectue en présence du gradient de potentiel chimique de l'électrolyte. Il est donc nécessaire de reprendre complètement l'équation de continuité de FUOSS-ONSAGER (48).

Nous allons cependant voir qu'il s'introduit simplement une modification du champ extérieur appliqué à l'ion.

On dispose en effet des trois équations de continuité simultanées :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_2 \cdot (f_{12}\,\vec{v}_{12}) + \vec{\nabla}_1 \cdot (f_{21}\,\vec{v}_{21}) &= 0 \\ \vec{\nabla}_3 \cdot (f_{13}\,\vec{v}_{13}) + \vec{\nabla}_1 \cdot (f_{31}\,\vec{v}_{31}) &= 0 \\ \vec{\nabla}_2 \cdot (f_{32}\,\vec{v}_{32}) + \vec{\nabla}_3 (f_{32}\,\vec{v}_{32}) &= 0 \end{aligned} \qquad (32)$$

Donc le développement conduit pour chaque couple i-j à :

$$(\vec{k}_i B_i - \vec{k}_j B_j) \cdot \vec{\nabla} f_{ji} - kT\,(B_i + B_j)\,\Delta f'_{ij} - f^{\circ}_{ji}\,(e_i B_j \Delta\Psi'_j - e_j B_i \Delta\Psi'_i) = 0 \qquad (33)$$

dans l'approximation de la loi limite.

Dans ces équations (34) $f_{ij} = f^{\circ}_{ij} + f'_{ij}$ est la fonction de distribution à deux particules que l'on sépare en une partie relative à l'équilibre plus une autre partie proportionnelle au champ perturbateur.

De même, pour les potentiels :

$$\Psi_j = \Psi^{\circ}_j + \Psi'_j \qquad (35)$$

$\vec{k}_i$ et $\vec{k}_j$ sont les forces appliquées aux ions i et j. Il apparaît que pour i = 2 et j = 3

$$\vec{k}_2 B_2 = \vec{k}_3 B_3 = \vec{v}_2 = \vec{v}_3 = \vec{v} \qquad (36)$$

et f'_{23} est nulle comme les potentiels Ψ'_2 et Ψ'_3.

Les valeurs correspondantes sont les valeurs d'équilibre ce qui signifie comme nous l'avons déjà indiqué qu'il n'y a pas d'effet de relaxation pour la diffusion chimique.

Pour les couples 2-1 et 3-1, tout se passe comme si $k_1 B_1$, étant remplacée par $\vec{k}_1 B_1 - \vec{k}_2 B_2$ et v_1 par $\vec{v}_1 - \vec{v}_2$.

Globalement au premier ordre en K (loi limite)

$$\vec{J}_1^{rel} = n_1 B_1 \left[- \left(-\vec{\nabla}\mu_1 - \frac{\vec{v}}{B_1} \right) \left(e_1^{2/3} D\, kT \right) K (1 - q) \right] \qquad (37)$$

avec :

$$q^2 = \frac{(B_2 + 3 B_3)}{4 (B_2 + B_3)} \qquad (38)$$

dans le cas où 1 est un isotope de 2 (cas de l'autodiffusion étudiée ici)

- Terme d'électrophorèse :

Le flux correspondant est :

$$\vec{J}_1' = n_1 \vec{\Delta v}_1 = - \frac{n_1 e_1 K (B_3 - B_2) \vec{v}}{e_2 12 \pi\eta (1 + Ka) B_1 B_3} \qquad (39)$$

L'expression générale de la diffusion de 1 s'obtient en faisant la somme de divers termes précédents, ainsi dans le cas d'un sel à dilution infinie, on obtient :

$$\vec{J}_1^{\circ} = - n_1 B_1 \vec{\nabla}\mu_1 \left(1 - \frac{n_1 B_1 e_1 (B_3 - B_2) \vec{\nabla}\mu}{2 e_2 (B_3 + B_2)} \right) \qquad (40)$$

qui en remplaçant $\vec{\nabla}\mu_1$ et $\vec{\nabla}\mu$ par leurs expressions données par (20) et (24) devient :

$$\vec{J}_1^{\circ} = - D_1 \vec{\nabla} C_1 - kT B_1 \frac{(B_3 - B_2) C_1 \vec{\nabla} C_2}{(B_3 + B_2) C_2} \qquad (41)$$

Cette expression pourrait être généralisée par des valeurs plus élevées de la concentration comme nous le verrons dans l'étude des coefficients phénoménologiques et des relations de réciprocité d'ONSAGER. Pour plus de simplicité, nous étudierons simplement le comportement à l'ordre Zéro, c'est à dire les termes indépendants de la concentration qui décrivent le comportement en solution infiniment diluée.

Cette relation exprime la diffusion de l'espèce 1 en tenant compte du gradient de concentration en 1 et du gradient de concentration en sel 2-3.

$$\vec{J}_1 = - A \vec{\nabla} C_1 - B \vec{\nabla} C_2 \qquad (42)$$

On notera que l'expression générale (42) se place dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles et présente le caractère de linéarité vis-à-vis des gradients de concentration, ce qui nous conduira à des relations linéaires du type des relations d'ONSAGER (92-93).

- Cas particuliers importants :

Nous allons maintenant envisager un certain nombre de cas particuliers correspondant à notre expression générale.

Cette expression générale donne une valeur du flux de la forme correspondant à (42), mais tous les phénomènes de diffusion habituellement connus relèvent de cette expression générale.

a) Cas de l'autodiffusion.

Ainsi que nous l'avons dit, dans l'autodiffusion existe un gradient de C_1 où 1 est un isotope de 2 ou 3, mais

$$\frac{\partial C_2}{\partial x} = 0 \quad \text{quel que soit } x.$$

$$\vec{J_1} = - D_1 \vec{\nabla} C_1 \quad \text{avec} \quad D_1 = B_1 kT$$

b) Diffusion chimique.

Dans une présentation simple, la diffusion chimique consiste dans le transport de l'espèce 2 et est décrite pour les équations (21).

Cependant, il revient au même de mesurer ce coefficient de diffusion chimique en marquant le sel initial avec un isotope radioactif 1, utilisé comme traceur. Dans ce cas particulier cela revient à dire que $C_1 = \xi C_2$ en tout point, ε étant constant.

On décrit le flux de traceur à l'aide des relations :

$$C_1 = \varepsilon C_2 \qquad (43)$$

ce qui entraine :

$$\vec{\nabla} C_1 = \vec{\varepsilon \nabla} C_2 \qquad (44)$$

Dans ces conditions la relation (40) s'écrit :

$$\vec{J}_1 = - (D_1 + kT \frac{B_1 (B_3 - B_2) \varepsilon \vec{\nabla} C_2}{(B_3 + B_2)} \qquad (45)$$

Soit, avec

$$D_1 = kT B_1 \qquad (46)$$

$$\vec{J}_1^{\circ} = - kT \left[\frac{2 B_1 B_3}{B_3 + B_2} \right] \varepsilon \vec{\nabla} C_2 \qquad (47)$$

Soit si l'ion 1 est isotope de l'ion 2, $B_1 = B_2$

et $$\vec{J}_1^{\circ} = - D_{sel} \vec{\nabla} C_1 \qquad (48)$$

le terme $$\frac{2 kT B_1 B_2}{B_3 + B_2}$$

étant identique au coefficient de diffusion du sel donné par la relation de NERNST-HARTLEY.

c) Nous envisagerons un troisième cas qui n'avait jamais été envisagé jusqu'à présent sur le plan expérimental: celui du flux du traceur 1 isotope de 2 dans un gradient de la concentration C_1 en présence d'un gradient de la concentration C_2 indépendant du premier. Ce dernier phénomène correspond à l'autodiffusion et à la diffusion couplées comme l'indique l'expression (40).

C'est pour étudier ce dernier phénomène que nous avons envisagé les expériences que nous décrirons après avoir étudié les relations de réciprocité correspondant aux divers phénomènes de diffusion en solution diluée.

Coefficients phénoménologiques et relations de réciprocité.

L'équation générale qui vient d'être présentée à été analysée en séparant les termes proportionnels au gradient de la concentration du sel. Un autre type d'analyse peut être effectué en séparant les termes proportionnels au gradient de potentiel chimique de l'ion 1 et ceux proportionnels au gradient du potentiel chimique du sel. Ce mode de regroupemen t des divers termes, différent du précédent, présente l'intérêt de faire apparaître les gradients de potentiel chimiques qui, en thermo-

dynamique des processus irréversibles, sont considérés comme des forces. Les coefficients de proportionnalité qui relient ces forces aux flux sont les coefficients phénoménologiques d'ONSAGER qui présentent entre eux les relations dites de réciprocité :

$$J_1 = L_{11} \vec{\nabla}\mu_1 + L_{1\mu} \vec{\nabla}\mu \qquad (49)$$

Nous allons maintenant exprimer ces coefficients phénoménologiques à partir des termes que nous avons introduits dans l'équation (22). Dans l'expression (22), le premier terme $- n_1 B_1 \vec{\nabla}\mu_1$ exprime directement la proportionnalité du flux de traceur au gradient de son potentiel chimique. C'est le seul terme proportionnel à $\vec{\nabla}\mu_1$ à dilution infinie. Pour des valeurs finies de la concentration intervient en plus la partie du terme de relaxation proportionnelle à $\vec{\nabla}\mu_1$.

Le terme $n_1 B_1 e_1 \vec{E}$ de (22) est directement proportionnel à $\vec{\nabla}\mu$ et ne dépend pas directement de la force ionique (il dépend seulement du gradient de potentiel chimique en sel).

Le terme d'électrophorèse et la deuxième partie du terme de relaxation sont proportionnels à $\vec{\nabla}\mu$.

Nous n'expliciterons pas complètement tous les termes mais donnerons simplement ceux qui sont d'ordre zéro (indépendants de la concentration) et les "lois limites" en $\sqrt{C}$.

A l'ordre Zéro

$$\vec{J_1^\circ} = - n_1 B_1 \vec{\nabla}\mu_1 - \frac{n_1 B_1 e_1 (B_3 - B_2) \vec{\nabla}\mu}{2 e_2 (B_3 - B_2)} \qquad (50)$$

(relation identique à 40)

A l'ordre 1 (lois limites en $\sqrt{C}$)

$$\vec{J_1} = n_1 B_1 \vec{\nabla}\mu_1 K \left(e_1^2/3 \, DkT\right)(1-q) - \left(n_1 \vec{\nabla}\mu\right)\left[\frac{e_1 K}{3 (B_2+B_3)}\right] \qquad (51)$$

$$\left[\frac{(B_3 - B_2)}{4 \pi e_2} \left(\frac{B_1}{B_2 + B_3} - 1\right) + \frac{e_1}{DkT} (1-q) \, B_2 B_3\right]$$

Le flux total étant dans le domaine des lois limites égal à la somme :

$$\vec{J_1} = \vec{J_1^\circ} + \vec{J_1^1}$$

Nous obtenons les coefficients phénoménologiques correspondants

$$L_{11} = n_1 B_1 \left[1 - K (1-q) \frac{e_1^2}{3\ DkT} \right] \qquad (52)$$

ce qui correspond à la loi limite du coefficient d'autodiffusion

$$L_{1\mu} = n_1 \left[\frac{B_1 e_1 (B_3 - B_2)}{2\ e_2 (B_2 + B_3)} + \frac{e_1 K}{3 (B_3 + B_2)} \left[\frac{(B_3 - B_2)}{4\ e_2} \left(\frac{B_1 - 1}{B_2 + B_3} \right) + \frac{e_1}{DkT} (1-q)\ B_2 B_3 \right] \right] \qquad (53)$$

Le flux total étant de la forme (49)

$L_{1\mu}$ d'après les relations de réciprocité d'ONSAGER doit être égal à $L_{\mu 1}$ qui définit le flux de sel correspondant au flux de traceur, flux qui n'est pas observable, puisque $n_1 < C$.

Le coefficient croisé $L_{1\mu}$ qui caractérise le couplage entre le processus d'autodiffusion et le processus de diffusion permet d'attendre l'existence d'un flux de traceur provoqué par un flux de sel, même en l'absence d'un gradient de concentration pour le traceur. Le coefficient $L_{1\mu}$ dépend essentiellement du champ électrique créé par la diffusion chimique. Le flux de traceur correspondant sera d'autant plus important que ce champ sera intense, c'est-à-dire que la différence de mobilité entre les ions du sel sera plus importante. Le coefficient $L_{1\mu}$ dépend donc directement du potentiel de jonction liquide-liquide.

La modification du flux de traceur par rapport à l'autodiffusion s'opérant seule sera donc essentiellement fonction de la différence de potentiel de jonction et constituera un moyen de mise en évidence de ce potentiel de diffusion. Nous allons maintenant étudier la réalisation expérimentale que nous avons donnée de ces processus de diffusion et d'autodiffusion couplées.

Réalisation expérimentale.

Nous avons utilisé une variante de la méthode dite du capillaire due à ANDERSON et SADDINGTON que nous avons déjà décrite et abondamment utilisée dans la détermination des coefficients d'autodiffusion (11, 12).

Rappelons qu'un tube capillaire de faible section et ouvert à l'une de ses deux extrémités est rempli d'une solution contenant l'indicateur isotopique utilisé. Ce capillaire est immergé dans un

récipient de très grandes dimensions par rapport au volume intérieur au capillaire. Dans une expérience d'autodiffusion proprement dite, la concentration de l'électrolyte est la même dans le capillaire et le récipient de grandes dimensions.

Dans les processus de diffusion et d'autodiffusion couplés tels que nous les avons réalisés, la concentration est différente dans le capillaire et dans les récipient On peut soit avoir une concentration plus élevée dans le capillaire, soit dans le récipient.

Le flux de traceur sortant du capillaire sera donc associé à un flux d'électrolyte de même sens ou de sens contraire. Nous avons vu cependant que le flux de traceur est modifié pour la plus grande part selon la direction du champ électrique de diffusion, l'effet étant de signe opposé suivant la charge de l'ion traceur.

L'inconvénient de ce dispositif en ce qui concerne l'exploitation des résultats est qu'il s'agit d'un processus non stationnaire de coefficient de diffusion variable dans le temps et dans l'espace, puisque les divers coefficients de diffusion dépendent des concentrations et les flux de leurs gradients.

Cependant, afin de simplifier le dépouillement et l'interprétation des résultats, toutes les expériences ont été faites sur des capillaires de longueur très sensiblement constante (3 cm) et pour des temps de diffusion toujours très voisins pour un même traceur.

Dans ces conditions il est possible de mesurer le flux global de traceur (ou plus précisément le rapport de la quantité de traceur présente dans le capillaire après diffusion à la quantité de traceur initiale).

- Résolution des équations de diffusion par la méthode des différences finies

Afin de rendre quantitative l'interprétation des phénomènes, nous avons intégré par une méthode de différences finies les équations aux dérivées partielles correspondant aux phénomènes de diffusion couplés.

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \vec{\nabla} . \vec{J_1} = 0 \quad \text{pour le traceur (54)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} . \vec{J_o} = 0 \quad \text{pour le sel. (55)}$$

Les calculs ont été effectués pour une longueur de capillaire de 3 cm environ, le temps de diffusion correspondant aux conditions opératoires de chacune des expériences.

Les programmes FORTRAN correspondants ont été exécutés sur l'ordinateur C II 10070 de l'Université de PARIS VI.

Deux types d'exploitations ont été effectuées :

a) Des calculs ne comportant que les termes d'ordre zéro (pas de correction de DEBYE et HUCKEL pour les coefficients d'activité, pas d'effet de relaxation ni d'effet électrophorétique),
b) Des calculs incluant toutes les corrections électrostatiques pour les termes en $\sqrt{C}$ (lois limites).

Le principe de ces méthodes de différences finies est simple : on découpe l'espace et le temps en intervalles suffisamment petits pour que l'on puisse remplacer l'équation aux dérivées partielles par une équation aux différences finies.

Deux sortes de remarques s'imposent lors de la mise en oeuvre de ce procédé dans notre cas particulier :

a) Qu'entendons-nous par intervalles suffisamment petits ?

Pour des raisons pratiques afin de limiter le coût d'un tel calcul, les intervalles élémentaires d'espace sont égaux à 1/100 de la longueur du capillaire.

Nous avons vérifié que cette fraction était suffisamment petite pour conduire à une simulation correcte du processus de diffusion.

Cet intervalle étant choisi, il n'est plus possible de prendre arbitrairement l'intervalle de temps, en effet nous avons une limite supérieure fixée par le coefficient d'autodiffusion des espèces considérées. Il faut que ce pas de temps soit inférieur au temps caractéristique de diffusion dans l'intervalle d'espace précédemment choisi.

Ce temps caractéristique de diffusion est donné par

$$t = \frac{(\Delta l)}{D} \quad \text{soit pour} \quad \Delta l = 3.10^{-2} \quad D = 10^{-5}\ cm^2/s \qquad t \simeq 100\ sec$$

Pratiquement un Δt de l'ordre de 100 secondes est suffisant pour amener la bonne convergence du processus, le choix d'un Δt beaucoup plus petit ne changeant pas d'une manière appréciable les résultats obtenus.

Le sens physique de cette limitation est très simple : pour que la méthode des différences finies soit applicable, il faut que le pas de temps choisi soit notablement inférieur à celui que mettent les particules pour traverser par diffusion le segment de longueur que nous avons adopté. Ce pas de temps varie comme le ~~racine~~ carré du pas de longueur. On conçoit donc qu'il n'est pas possible de diminuer ce dernier, sans augmenter le coût total de l'opération.

b) Dans notre problème de diffusion couplée il faut remarquer que l'on ne peut traiter d'une manière symétrique le flux de sel et le flux de traceur. En effet, le flux de sel n'est pas influencé par le traceur qui est présent seulement en petite quantité et ce dernier subit seul les effets du couplage ; nous calculerons donc successivement ces 2 flux, c'est à dire que le flux de traceur sera adapté à chaque instant et en tout point aux conditions imposées par le flux de sel.

Nous allons maitnenant présenter l'algorithme de la méthode des différences finies :

Sans couplage (diffusion pure)

Les équations aux dérivées partielles de diffusion s'écrivent :

$$\frac{\partial C}{\partial x}(x_i, t_j) = \left[C(x_{i+1}, t_j) - C(x_{i-1}, t_j)\right] / 2\Delta l$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(x_i, t_j) = \left[C(x_{i+1}, t_j) + C(x_{i-1}, t_j) - 2C(x_i, t_j)\right] / \Delta l^2$$

$$C(x_i, t_{j+1}) - C(x_i, t_j) = D\Delta t \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(x_i, t_j)$$

Pour les points correspondant aux extrémités du capillaire ces expressions sont modifiées conformément aux conditions aux limites imposées par les conditions expérimentales.

Avec couplage

Les équations aux dérivées partielles de diffusion s'écrivent :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div}\ (J_i) = 0 \qquad \text{pour le traceur}$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} + \text{div}\ (J_s) = 0 \qquad \text{pour le sel}$$

Aux termes précédents de diffusion pure s'ajoute un terme div (J_c) où J_c est le terme qui exprime le couplage entre les phénomènes de diffusion ou la variation des coefficients de diffusion avec la concentration.

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[J_c\ (x_i, t_j)\right] = \left[J_c\ (x_{i+1}, t_j) - J_c\ (x_{i-1}, t_j)\right] \Big/ 2\Delta l$$

et l'équation fondamentale de l'algorithme devient :

$$C\ (x_j, t_{j+1}) - C\ (x_j, t_j) = \Delta t \left[D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\ (x_i, t_j) - \frac{\partial J_c}{\partial x}\ (x_i, t_j)\right]$$

Le calcul des incréments de concentration est effectué à chaque pas de temps pour le sel et pour le traceur et en fin de calcul, les profils de concentrations obtenus permettent de calculer la quantité totale de traceur qui a quitté le capillaire et son coefficient de diffusion apparent .

Nous avons réalisé deux versions du programme de calcul des effets de couplage autodiffusion-diffusion chimique par la méthode des différences finies.

Dans la première version seuls les effets indépendants de la concentration sont pris en compte (il reste en pratique pour l'essentiel les seuls effets de champ électrique) : ce programme est appelé FINZER (ordre zéro).

Dans la deuxième version sont introduits, en plus des précédents, tous les effets en $\sqrt{C}$, qu'il s'agisse des effets de relaxation de l'autodiffusion, de l'effet électrophorétique de la diffusion chimique et des termes de coefficients d'activité. Ce programme est appelé FINPRE (premier ordre).

II/ GRADIENT DU COEFFICIENT D'ACTIVITE.

Il est possible en choisissant pour électrolyte support un sel dont les mobilités limites ioniques sont identiques de se placer dans des conditions telles que le champ électrique de diffusion soit nul.

Dans ces conditions, le terme essentiel traduisant le couplage entre l'autodiffusion des traceurs et la diffusion chimique est le terme de gradient de coefficient d'activité.

Le flux de traceur s'écrit alors :

$$\vec{J}_1 = - \vec{D}_1 \left\{ \vec{\nabla} n_1 + n_1 \frac{d \, Lg \, \gamma_1}{dC} \right\} \vec{\nabla} C \Big\} \qquad (54)$$

D'après (27) et (28)

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dC} = \frac{- e_1^2}{4 \, DkT \, (1 + Ka)^2} \left(\frac{8 \, N \, e^2}{1000 \, DkT} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{C}}$$

$$= - A \sqrt{C} \qquad (55)$$

Le terme de couplage est

$$J_1 \mu = + D_1 \, n_1 \, A \frac{\vec{\nabla} C}{\sqrt{C}} \qquad (56)$$

Ce terme de couplage fait apparaître un incrément du flux de traceur dans le même sens que le gradient de concentration en sel.

Tout se passe comme si le traceur avait tendance à se déplacer vers les milieux les plus concentrés.

Le fait important est qu'il s'agit d'un terme en $\sqrt{C}$ dépendant par conséquent de la force ionique.

Afin d'illustrer sur un exemple concret la possibilité d'un tel couplage nous avons réalisé une série d'expériences dans laquelle les ions de l'électrolyte support KNO_3 ont pratiquement la même mobilité ($\lambda^\circ_{K^+} = 73,50$, $\lambda^\circ_{NO_3^-} = 71,46$) ce qui élimine l'influence du potentiel de jonction.

Nous avons donc étudié la perturbation de l'autodiffusion de l'ion Argent causée par la diffusion chimique simultanée de KNO_3. Nous nous sommes placés dans un domaine de concentration de force ionique globale comprise entre 3.10^{-2} M et $1.2\ 10^{-1}$ M.

Dans une première étape nous avons mesuré le coefficient d'autodiffusion de l'argent dans ces milieux en l'absence de tout gradient de concentration chimique.

Nous constatons une légère diminution du coefficient d'autodiffusion de l'argent lorsque la force ionique augmente.

Les expériences de diffusion couplée montrent que les coefficients de diffusion apparent de l'argent en présence d'un gradient de force ionique se trouvent en dehors du domaine de variation normale des coefficients d'autodiffusion de part et d'autre de ce domaine ; l'argent se déplaçant vers les milieux les plus concentrés.

Pour vérifier la validité de notre analyse théorique, nous avons simulé ces divers processus par la méthode des différences finies.

Dans une première étape nous avons utilisé le programme sans correction de force ionique FINZER.

Nous avons observé dans ces conditions que l'effet de couplage n'est pas rendu par le calcul, ce qui signifie que le terme de champ électrique qui est le seul présent dans cette approximation n'a qu'une contribution négligeable.

Dans la seconde approximation qui introduit les termes en $\sqrt{C}$ nous arrivons à une description satisfaisante aussi bien des effets d'autodiffusion que des effets de diffusion couplée.

En ce qui concerne ces derniers, la différence essentielle avec le traitement précédent provient de l'introduction des termes de gradient des coefficients d'activité dus à la variation de force ionique.

Les résultats des expériences et des calculs relatifs à l'ion Ag^+ sont rassemblés dans le Tableau I.

Afin de vérifier que le phénomène essentiel était bien le gradient de coefficient d'activité et que les termes de champ électrique étaient négligeables, nous avons répété ce type d'expérience et ces calculs en remplçant l'ion Ag^+ par l'ion I^- (isotope I-131). Les résultats

TABLEAU I

DIFFUSION DE Ag^+ DANS KNO_3 — AUTODIFFUSION DE Ag^+ DANS KNO_3

Solution inactive C mole/l	$AgNO_3$ 10^{-2} KNO_3 10-1 HNO_3 10^{-2}		$AgNO_3$ 10^{-2} KNO_3 10^{-2} HNO_3 10^{-2}		$AgNO_3$ 10^{-2} HNO_3 10^{-2} KNO_3 10^{-2}		$AgNO_3$ 10^{-2} HNO_3 10^{-2} KNO_3 10^{-1}	
Solution active	$AgNO_3$ 10^{-2} KNO_3 10^{-2} HNO_3 10^{-2}		$AgNO_3$ 10^{-2} KNO_3 10^{-2} HNO_3 10^{-2}		$AgNO_3$ 10^{-2} HNO_3 10^{-2} KNO_3 10^{-2}		$AgNO_3$ 10^{-2} HNO_3 10^{-2} KNO_3 10^{-1}	
N° expérience	109	110	129	130	123	124	115	116
$10^5 \times D_{exp}$	1.672	1.690	1.489	1.487	1.565	1.579	1.526	1.526
$10^5 \times D$ calculé FINZER	1.637[x]	1.637[x]	1.614[x]	1.614[x]	1.625[x]	1.625[x]	1.625[x]	1.625[x]
$10^5 \times D$ calculé FINPRE	1.644	1.644	1.487[x]	1.487[x]	1.564[x]	1.564[x]	1.563[x]	1.563[x]
l	2.922	2.915	2.870	2.905	2.934	2.942	2.916	2.923
γ	0.510	0.498	0.517	0.528	0.520	0.518	0.555	0.557
t	9,726 10^4	9,732 10^4	10,062 10^4	10,086 10^4	9,942 x 10^4	9,966 x 10^4	8,604 x 10^4	8,634 x 10^4

correspondants sont rassemblés dans le Tableau II et confirment entièrement les résultats obtenus pour l'argent.

Afin de mettre en évidence la concordance de ces résultats nous avons fait figurer dans le tableau III le rapport des coefficients de diffusion pour les divers cas de comptage :

- "in" est relatif à un flux de sel pénétrant dans le capillaire
- "self" est relatif à l'autodiffusion seule.
-"out" concerne un flux de sel portant du capillaire.

Les résultats expérimentaux et l'analyse théorique précédente nous montrent que se manifeste une force bien définie susceptible d'influencer le mouvement d'ion en solution, lorsqu'il apparaît pour ces ions un gradient de coefficient d'activité ionique consécutif à un gradient de force ionique indépendamment de l'apparition d'un champ électrique de diffusion.

III/ GRADIENT DE POTENTIEL ELECTRIQUE.

Il est possible en choisissant un électrolyte support dont les ions présentent une différence de mobilité très importante de réaliser un champ électrique de diffusion suffisamment intense pour que les effets correspondants soient prépondérants et dominent toutes les autres contributions (effet de relaxation, d'électrophorèse et de coefficient d'activité).

Dans ces conditions, le terme essentiel traduisant le couplage entre l'autodiffusion du traceur et la diffusion chimique est le terme de gradient de potentiel électrique.

A l'ordre zéro s'introduisent uniquement les termes donnés par l'équation (41) :

$$\vec{J}_1^{\circ} = - D_1 \vec{\nabla} C_1 - kT B_1 \frac{(B_3 - B_2) C_1}{(B_3 + B_2) C_2} \vec{\nabla} C_2 \qquad (41)$$

En introduisant les corrections de force ionique on obtient la relation identique à (49) qui comprend en plus du terme de champ électrique toutes les corrections en $\sqrt{C}$.

TABLEAU II

DIFFUSION COUPLÉE D'I^- DANS KNO_3

Container	KI 10^{-2} M KNO_3 2.10^{-2} M	KI 10^{-2} M KNO_3 1.1×10^{-1} M
Capillaires	KI 10^{-2} M KNO_3 1.1×10^{-1} M	KI 10^{-2} M KNO_3 2.10^{-2} M
10^5 x D exp.	1.972	2.1724
10^5 x D calculé FINZER	2.0287	2.0593
10^5 x D calculé FINPRE	1.8650	2.0603
l	2,9129	2,9129
γ	0,4719	0,44566
t	$8,712 \times 10^4$	$8,616 \times 10^4$

AUTODIFFUSION D'I^- DANS KNO_3

Container	KI 10^{-2} M KNO_3 1.1 10^{-1} M	KI 10^{-2} M KNO_3 2. 10^{-2}
Capillaires	KI 10^{-2} M KNO_3 1.1 10^{-1} M	KI 10^{-2} M KNO_3 2.10^{-2} M
D	1.995	2.0210
10^5 x D calculé FINZER	2.0439	2.0439
10^5 x D calculé FINPRE	1.9591	1.9609
l	2,9449	2,9449
γ	0,4536	0,4536
t	$8,472 \times 10^4$	$8,550 \times 10^4$

TABLEAU III

	I^-	Ag^+
$\frac{D_{in}}{D_{self}}$	0.982	0.964
$\frac{D_{out}}{D_{self}}$	1.082	1.077

Le terme de couplage essentiel est :

$$\vec{J_1} = - kT B_1 \frac{(B_3 - B_2) C_1}{(B_3 + B_2) C_2} \vec{\nabla} C_2$$

Ce terme de couplage fait apparaître un incrément du flux de traceur Ag^+ dans le même sens que le champ électrique de diffusion, c'est à dire, en sens inverse du flux de sel.

Le fait important est qu'il s'agit d'un terme ne dépendant pas directement de la force ionique, mais seulement de la valeur relative du gradient de la concentration en sel.

Par contre tous les termes d'ordre supérieur traduisant l'influence des autres effets sont proportionnels à $\sqrt{C}$ et dépendent par conséquent de la force ionique et non pas seulement de son gradient.

Afin d'illustrer sur un exemple concret la possibilité d'un tel couplage nous avons réalisé une série d'expériences dans laquelle les ions de l'électrolyte support ont des mobilités extrêmement différentes ($\lambda°_{H^+} = 349,81$ et $\lambda°_{NO_3^-} = 71,46$). Ce qui donne une prépondérance essentielle au terme de potentiel de jonction par rapport aux autres termes qui dépendent de la valeur absolue de la force ionique et non de son gradient.

Nous avons donc étudié la perturbation de l'autodiffusion de l'ion Ag^+ causée par la diffusion chimique simultanée de HNO_3.

Nous nous sommes placés entre 2.10^{-2}M et $1.1\ 10^{-1}$M. Dans une première étape, nous avons mesuré le coefficient d'autodiffusion de l'argent dans ces milieux en l'absence de tout gradient de concentration chimique.

Le coefficient d'autodiffusion de l'argent diminue très légèrement lorsque la concentration augmente. Les expériences de diffusion couplée montrent un effet très important qui montre qu'un contre-courant de HNO_3 accélère notablement la diffusion du traceur Ag^+. Cet effet est en accord avec notre analyse sur le champ électrique lié au potentiel de diffusion.

La description précédente peut être rendue quantitative par l'emploi des programmes de calcul par différences finies que nous avons

précédemment mentionnés. Nous constatons un accord qualitatif et quantitatif avec l'analyse précédente, même en première approximation avec le programme n'incluant pas de correction de force ionique (FINZER).

La faible différence existant entre les résultats des deux modes de traitement prouve bien que l'effet essentiel est le terme de champ électrique, les corrections en $\sqrt{C}$ ayant une contribution plus faible dans ce cas.

Les résultats sont portés dans le tableau IV.

IV/ CONCLUSION.

Ces expériences ont porté sur un processus d'autodiffusion couplé à un phénomène de diffusion chimique qui peut être de même sens ou de sens inverse.

La première conclusion qui en résulte est que le transport d'un ion déterminé n'est que peu influencé par un flux chimique simultané ce qui illustre bien la description du phénomène par le modèle du parcours aléatoire (random-walk).

L'analyse mathématique du résultats expérimentaux montre que la perturbation apportée par le gradient chimique est essentiellement celle provoquée par le champ électrique de diffusion qui peut intervenir pour les neuf dixièmes de la variation du flux de traceur, les autres termes correctifs sont dus au terme de relaxation de l'autodiffusion, aux termes d'électrophorèse et au gradient de coefficient d'activité.

Nous avons décrit les équations du flux de l'ion indicateur sous leur forme la plus générale, faisant intervenir les deux gradients de concentration et montré qu'un même flux macroscopique peut accélérer un type d'ions et ralentir les ions de signe opposé.

Les équations présentées généralisent la relation de NERNST-HARTLEY.

Enfin, ce travail est un exemple d'application des relations réciproques d'ONSAGER, car il montre l'influence mutuelle des flux de particules et constitue un des cas peu nombreux où les coefficients de ces

TABLEAU IV

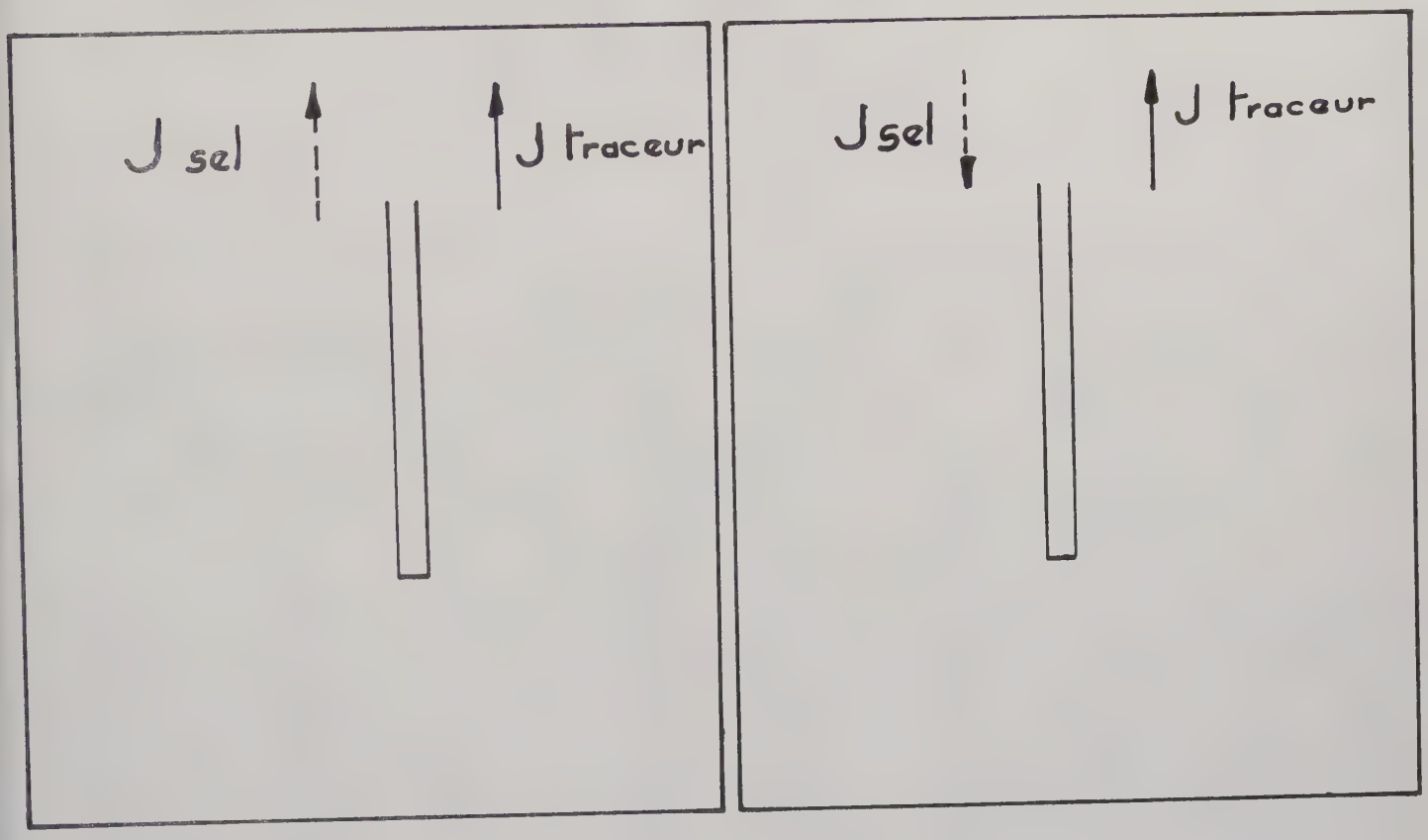
DIFFUSION COUPLÉE Ag^+ DANS HNO_3 — AUTODIFFUSION Ag^+ DANS HNO_3

Solution inactive C mole/l	$AgNO_3$ 10^{-2} M, HNO_3 10^{-1} M		$AgNO_3$ 10^{-2} M, HNO_3 10^{-2} M		$AgNO_3$ 10^{-2}, HNO_3 10^{-1}		$AgNO_3$ 10^{-2}, HNO_3 10^{-2}	
Solution active C mole/l	$AgNO_3$ 10^{-2} M, HNO_3 10^{-2} M		$AgNO_3$ 10^{-2} M, HNO_3 10^{-1} M		$AgNO_3$ 10^{-2}, HNO_3 10^{-1}		$AgNO_3$ 10^{-2}, HNO_3 10^{-2}	
N° Expérience	111	112	103	104	99	100	101	121
$10^5 \times D_{exp}$	2.183	2.241	1.038	1.039	1.549	1.554	1.553	1.554
$10^5 \times D$ FINPRE	2.204^{xxx}	2.238^{x} 2.471^{xx}	0.9221^{xxx}	0.9010^{x}	1.597^{x}	1.597^{x}	1.610^{x}	1.610^{x}
$10^5 \times D$ FINZER	2.244^{xxx}	2.273^{x}	1.011^{xxx}	0.989^{x}	1.667^{x}	1.667^{x}	1.667^{x}	1.667^{x}
λ moyen	2.933	2.942	2.928	2.923	2.923	2.942	2.922	2.933
γ moyen	0.528	0.522	0.508	0.516	0.378	0.569	0.375	0.556
t	$6{,}948 \times 10^4$	$6{,}924 \times 10^4$	$15{,}78\ 10^4$	$15{,}69\ 10^4$	$17{,}22 \times 10^4$	$17{,}34 \times 10^4$	$17{,}19 \times 10^4$	$8{,}814 \times 10^4$

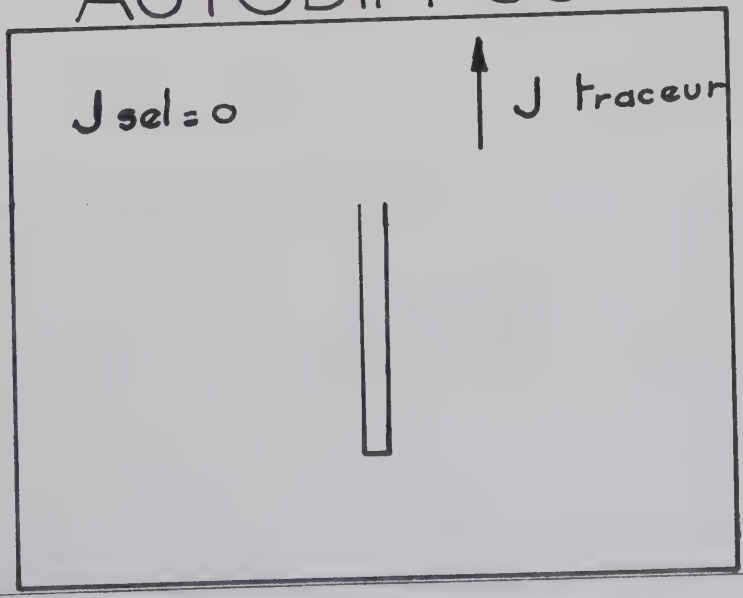
relations sont calculables à priori à partir des caractéristiques du système étudié.

Nous avons également mis en évidence tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique, l'influence d'un terme de coefficient d'activité ionique ce qui ouvre la voie pour la mesure en présence de divers types d'interactions, du potentiel chimique individuel des ions ou tout au moins de son gradient.

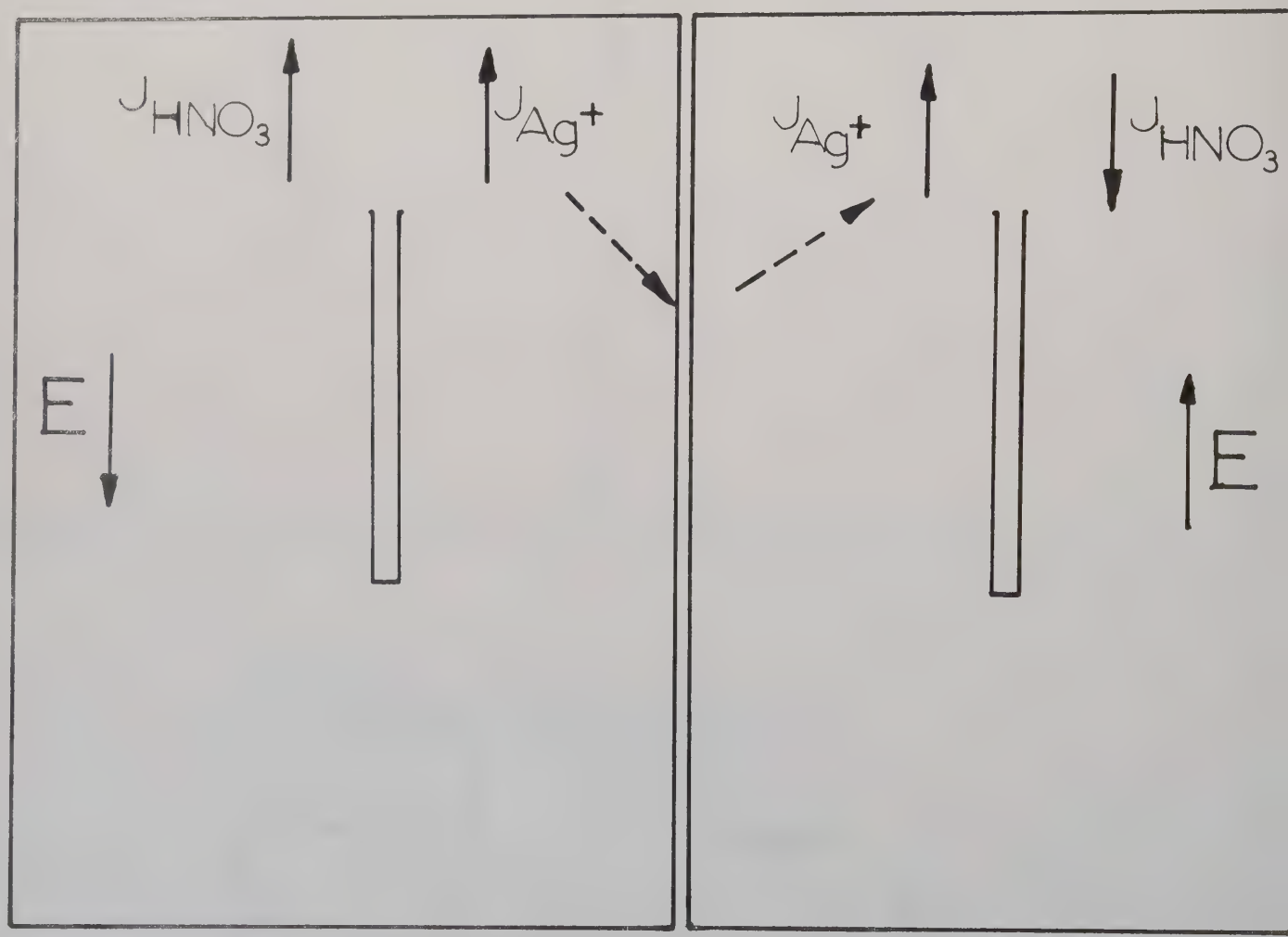
DIFFUSION COUPLEE



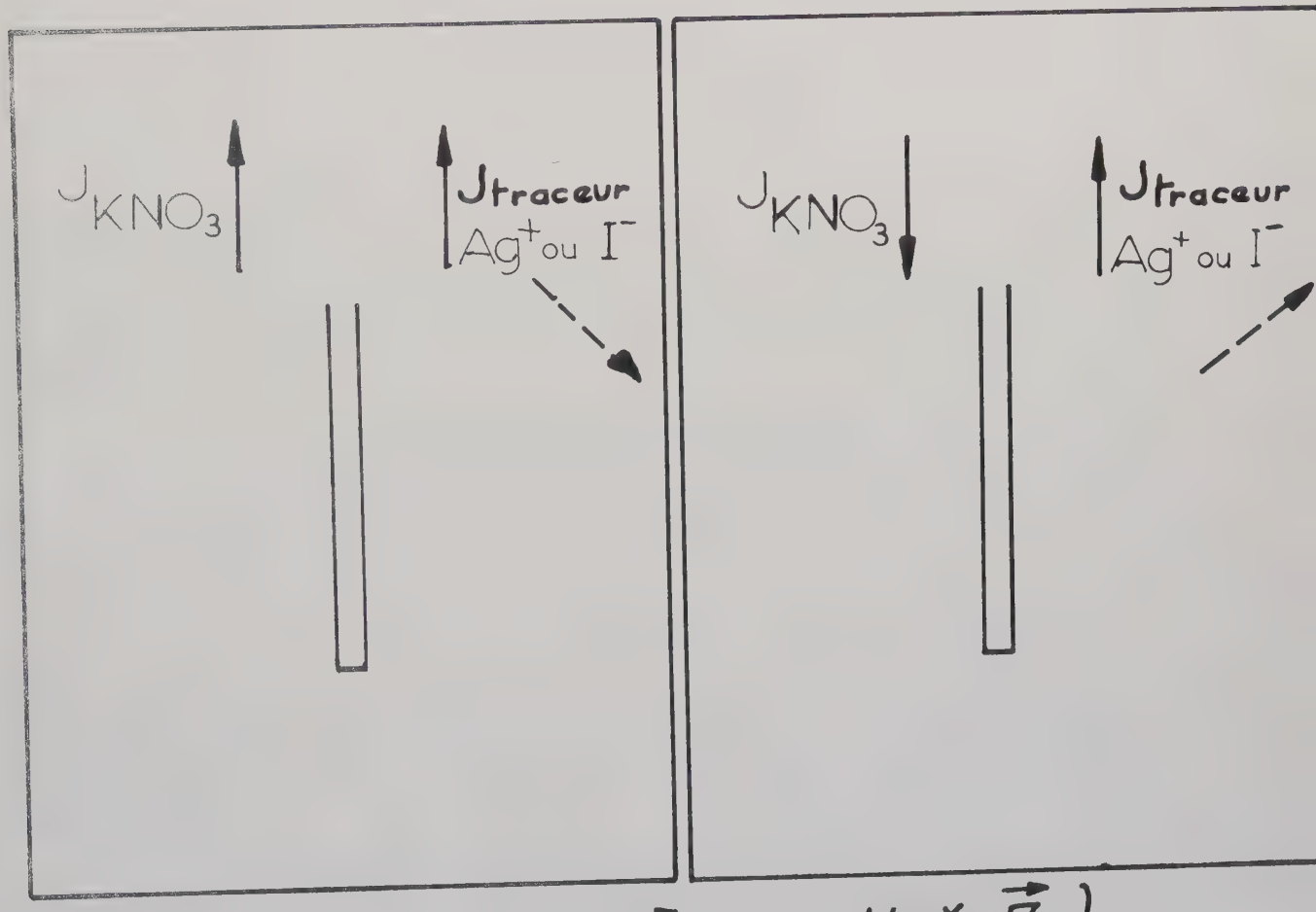
AUTODIFFUSION



GRADIENT DE POTENTIEL ELECTRIQUE



GRADIENT DU COEFFICIENT D'ACTIVITE



$$\vec{J}_1 = - D_1 \left\{ \vec{\nabla} n_1 + n_1 \frac{d \log \gamma_1}{dc} \vec{\nabla} c \right\}$$

D_1 , n_1 traceur

c electrolyte

terme de couplage $\frac{D_1 n_1}{2} A \frac{\vec{\nabla} c}{\sqrt{c}}$

CONCLUSION

L'étude que nous avons entreprise nous a conduits à un certain nombre de résultats que nous venons d'exposer.

La formation des associations ioniques, qu'il s'agisse des paires neutres dans le cas des électrolytes symétriques, ou bien des associations d'ordre supérieur dans le cas des complexes, peut être étudiée par la détermination des coefficients d'autodiffusion et des mobilités ioniques.

Ces phénomènes d'association peuvent être dans le cas le plus simple des électrolytes symétriques, séparés en toute rigueur des termes d'interaction électrostatiques.

Dans les complexes, l'étude de la relation autodiffusion-mobilité pour l'ion central permet de définir la charge apparente au sein d'un milieu donné. Cette notion de charge apparente est compatible avec les résultats des études thermodynamiques qui ont été effectuées sur ces mêmes milieux.

L'information nouvelle qui résulte de notre travail est le coefficient de diffusion des associations. Cette donnée permet non seulement de préciser le comportement dynamique de ces entités, mais aussi de connaître leur structure de solvatation.-

Un autre résultat concerne les coefficients d'autodiffusion limite des anions et des cations, en effet, il est connu que la plupart des méthodes globales (conductivité, viscosité etc ...) indiquent une diminution générale des mobilités des ions dans les milieux de solvants organiques. Nos mesures individuelles montrent que la variation de mobilité de l'anion et du cation sont notablement différentes indiquant une évolution structurale des espèces solvatées lorsque la composition du solvant

évolue. On met ainsi en évidence le caractère très insuffisant de toute théorie des solutions ioniques où les propriétés du solvant apparaitraient comme un continuum dont la constante diélectrique varie.

Le couplage entre les phénomènes d'autodiffusion et de diffusion chimique nous a permis dans le cas de l'ion argent, de préciser l'influence du potentiel électrique de diffusion et du gradient de coefficient d'activité.

Ces expériences constituent une vérification directe de l'existence d'un gradient de potentiel chimique d'excès pour un ion, lorsque la force ionique varie.

Il a été possible de rendre visibles tout au long du mouvement d'autodiffusion les différents phénomènes auxquels donne lieu l'interaction ionique : interactions électrostatiques à longue distance (effet de relaxation) association ionique sous forme de paires neutres et d'associations chargées d'ordre supérieur, influence d'un champ électrique de diffusion, influence d'un gradient de coefficient d'activité.

Notre travail a permis de classer et d'analyser ces différentes actions et d'en présenter le bilan d'une manière quantitative.

De nombreux points restent cependant à préciser : la séparation entre termes d'association et termes purement Coulombiens n'a pu être menée que pour des concentrations inférieures à 0,1 M, de nombreux autres exemples de couplage de l'autodiffusion avec la diffusion chimique pourraient être donnés qui manifesteraient l'influence d'autres gradients de potentiels chimiques, ceux qui se rencontrent par exemple lorsque la composition du solvant varie au sein d'un mélange hydroorganique ou bien lorsque des associations diverses peuvent apparaître selon la concentration.

Telle qu'elle est, notre méthode a cependant été vérifiée tout au long de la présente étude et ne nous a jamais fait défaut, confirmant les résultats connus et, apportant des paramètres supplémentaires.

Elle a été appliquée avec succès par P. TURQ et H. MAGDELENAT (95) dans l'étude des interactions ions-polyelectrolytes ouvrant ainsi la voie à de nombreux travaux d'intérêt biologique.

Dans de telles conditions la possiblité de suivre dans ses déplacements le comportement d'un ion en tant qu'entité individuelle au sein d'un mélange complexe, est d'autant plus riche que sa seule limitation est pratiquement celle du marquage isotopique.

Dans les problèmes de chimie de coordination il est également possible de marquer successivement tous les composants d'un mélange et de remonter ainsi jusqu'aux mécanismes et à la structure de leurs associations.

Signalons que tout notre travail a porté sur des associations dont la cinétique est rapide devant les phénomènes de diffusion. Dans les cas où il n'en est pas ainsi nous aurons un nouveau type de couplage : celui de la diffusion et de la cinétique de formation des paires ou des entités d'ordre supérieur.

L'ensemble de ces considérations nous permet de penser que la méthode que nous proposons ouvre une voie nouvelle en physico-chimie des solutions, qui doit permettre une approche plus cohérente des phénomènes de transport dans ces milieux.

BIBLIOGRAPHIE

1) J.S. ANDERSON, K. SADDINGTON, J. Chem. Soc. 1949, S 381
2) J.H. WANG, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 1528
3) R. MILLS, J. Phys. Chem., 1957, 61, 1631
4) R. MILLS, J. Phys. Chem., 1959, 63, 1873
5) H.G. HERTZ, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 1971, 74, 666
6) B. BRUN, Thèse de Doctorat, Montpellier, 1967
7) M. CHEMLA, Bull. Soc. Chim., 1967, 5, 1457
8) F. LANTELME, M. CHEMLA, Electrochimica Acta, 1965, 10, 663
9) J.P. APERCE, Thèse 3ème cycle, Paris, 1966
10) A. PLONKA, Nukleonika, 1966, 11, 319
11) P. TURQ, F. LANTELME, M. CHEMLA, Electrochimica Acta, 1969, 14, 1081
12) P. TURQ, F. LANTELME, Y. ROUMEGOUS, M. CHEMLA, J. Chim. Phys., 1971, 68, 527
13) M.J. PIKAL, J. Phys. Chem., 1972, 76, 3038
14) H.M. LEISTER, J.C. ALLEGRA et G.F. ALLEN, J. Chem. Phys., 1969, 51, 3701
15) M. CHEMLA, Proc. Int. Symp., Isotope Amsterdam, 1957, 288
16) F. BENIERE, M. BENIERE, M. CHEMLA, J. Phys. Chem. Solids, 1970, 31, 1205
17) H. LATROUS, D.E.A. Orsay, 1969
18) R. DELONCLE, Thèse 3ème cycle, Paris, 1970
19) R. ZWANZIG, J. Chem. Phys., 1970, 52, 3625
20) R. ZWANZIG, J. Chem. Phys., 1963, 38, 1603
21) G. NIENHUIS, J.M. DEUTCH, J. Chem. Phys., 1972, 56, 235
Ibdem, 1972, 56, 1819
22) P. TURQ, B. BRUN, M. CHEMLA, J. Chim. Phys., 1973, 4, 661
23) M. CHEMLA, Thèse de Doctorat, 1954, Paris
24) M. CHEMLA, J. of Chromatography, 1958, 1, 2
25) M. PERIE, J. PERIE, J. Chim. Phys., 1972, 6, 976
26) M. PERIE, J. PERIE et M. CHEMLA, Electrochimica Acta, 1974, 19, 753
27) M. FROMON, F. LANTELME, M. CHEMLA, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 10, 3388
28) A. BONNIN, Thèse de Doctorat, Paris 1967

29) H. LATROUS, P. TURQ, M. CHEMLA, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 3-4, 371
30) P. TURQ, Chem. Physics. Letters, 1970, 7, 432
31) P. TURQ, Chem. Physics. Letters, 1972, 15, 579
32) M. CHEMLA, Revue Roumaine de Chimie, 1972, 1-2, 63
33) P. TURQ, D. ILZYCER et M. CHEMLA, J. Chim. Phys., 1974, 2, 233
34) A. RAHMAN et F.H. STILLINGER, J. Chem. Phys., 1971, 55, 336
35) A. RAHMAN, Phys. Rev., 1964, 136, A 405
36) F.H. STILLINGER et A. RAHMAN, J. Chem. Phys., 1972, 57, 1281
37) V.G. DASHEVSKY et G.N. SARKISOV, Mol. Phys., 1974, 275, 1271
38) A. RAHMAN - Unpublished work.
39) H.L. FRIEDMAN, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 6, 1971
40) R.B. PIEROTTI, J. Phys. Chem., 1963, 67, 1840
Ibd., 1965, 69, 281
41) M. LUCAS, J. Phys. Chem., 1972, 76, 26, 4030
42) M. WAX, Noise and Stochastic Process Dover 1950
43) H.L. FRIEDMAN, A. BEN-NAIM, J. Chem. Phys., 1968, 48, 120
44) H.L. FRIEDMAN, J. Chem. Phys., 1969, 75, 82
45) R. KUBO in Many Body theory Syokabo - Benjamin, N.Y. 1966
46) S. LIUKKONEN, Acta Polytechnica Scandinavia, Ch. 113, 1973
47) P. TURQ, F. LANTELME et H.L. FRIEDMAN (à paraître)
48) L. ONSAGER et R.M. FUOSS, J. Phys. Chem., 1932, 36, 2689
49) H. FALKENHAGEN et W. EBELIN, Monatsber. Deut. Akad. Wiss Berlin, 1963, 5, 615
50) H.L. FRIEDMAN, Physica 1964, 30, 509, 537.
51) COHEN et MURPHY, J. Chem. Phys., 1970, 53, 6, 2173
52) J. QUINT et A. VIALLARD, J. Chim. Phys., 1972, 69, 1095
53) L. ONSAGER et S.K. KIM, J. Phys. Chim., 1957, 61, 215
54) J.C. JUSTICE, R. BURY et C. TREINER, J. Chim. Phys., 1968, 65, 10, 1708
55) R.M. FUOSS et K.L. HSIA, Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1967, 59, 1550
55*)R.M. FUOSS, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 5059
56) R. FERNANDEZ-PRINI et J.E. PRUE, Zeit. Phys. Chem., 1965, 228, 373
57) H. FALKENHAGEN, Electrolyte 1953, 2nd ed. Hirzel, Leipzig
58) R.A. STOKES, R. WOOLF, L.A. MILLS, J. Phys. Chem., 1957, 61, 1637
59) J.C. JUSTICE, Electrochimica, 1971, 16, 701
60) J. BARTHEL, J.C. JUSTICE et R. WACHTER, Z. Physik. Chem. Neue Folge, 1973, 84, 100

61) M. CHEMLA et A. BONNIN, CR Acad. Sci., 1955, 241, 1288
62) A. BONNIN, M. CHEMLA et P. SUE, C.R. Acad. Sci., 1955, 241, 40
63) H. LATROUS, Thèse de 3ème cycle, Orsay, 1970
64) L.G. SILLEN, A.E. MARTELL et J. BJERRUM, Stability constants of Metal-ion Complexes, Publication N° 17, The Chemical Society, 1964
65) V.K.H. LIESER, Z. Anorg. Allg. Chem., 1957, 292, 97
66) V.K.H. LIESER, Z. Anorg. Allg. Chem., 1960, 304, 5
67) M. et J. PERIE - Communication privée.
68) R.W.C. BROADBANK et S. DHABANANDANA, J. Chem. Soc., 1968, A-213
69) J.H. JONTE et D.S. MARTIN, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2052
70) E. BERNE et U.I. LEDEN, Z. Naturforschg., 1953, 8a, 719
71) I. LEDEN, Svensk. Kem. Tidsker, 1952, 64, 249
72) E.A. GUGGENHEIM et J.E. PRUE, Trans. Faraday Soc., 1953, 231
73) a) E.L.K. KING, HARRY J. KRALL, M.L. PANDOW, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 7, 3492
b) R.A. ALBERT et E.L. KING, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 517
74) A. PINKUS et A.M. TIMMERMANNS, Bull. Soc. Chem. Belgique, 1937, 46, 46
75) E.L. MACKOR, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1951, 70, 457
76) K. SCHULZ et B. TEZAK, Ach. Kem., 1951, 23, 200
77) P. TURQ, Thèse de doctorat Sciences Physiques, Paris, 1970
78) J. ZSAKO et E. PETRI, Revue Roumaine de Chimie, 1965, 10, 571
79) A. FRATIELLO et R.L. KAY, J. of Solutions Chemistry, 1974, Vol. 3, 11, 857
80) P. TURQ, D. ILZYCER et M. CHEMLA, J. Chim. Phys., 1974, 62, 233
81) M. OLSZTJANJN, P. TURQ et M. CHEMLA, J. Chim. Phys., 1970, 67, 217
82) L.H. JONES, Spectrochimica Acta, 1963, 19, 1675
83) L.H. JONES et R.A. PENNEMAN, J. Chem. Phys., 1954, 22, 965
84) L. ONSAGER, Annals. New York, Acad. Sci., 1945, 46, 241
85) M.J. PIKAL, J. Phys. Chem., 1971, 75, 660
86) P. TURQ, R. DELONCLE et M. CHEMLA, J. Chim. Phys., 1971, 9, 1305
87) G.M. LEWIS et M. RANDALL, Thermodynamics, Mac-Graw Hill, Editeur, New York, 1923
88) HANSJUERGEN SCHOENERT, Z. Phys. Chem., Frankfurt, 1966, 51 (3/4), 196
89) J. HLADIK, C.R. Acad. Sci., C, 1967, 264 (3), 266
90) G.E. SPALDING, J. Phys. Chem., 1968, 72 (1), 272
91) G. NICOLIS, Adv. Chem. Phys., 1967, 13, 299
92) A.L. VAN GEET et A.W. ADAMSON, J. Chem. Phys., 1966, 44 (4), 1725
93) A.S. CUKROWSKY et B. BARANOWSKY, Z. Phys. Chem., Leipzig, 1969, 240 (3/4) 167 et bid. 253 et 285
94) E. HAWLICKA, A. PLONKA, Nukleonika, 1971, XVI, NR 5-6
95) H. MAGDELENAT, P. TURQ et M. CHEMLA, Biopolymers, 1974, 13, 1535
96) H.G. HERTZ, M. HOLZ et R. MILLS, J. Chim. Phys., 1974, 71, 10, 1355

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION 1

- CHAPITRE I : PROCESSUS DE TRANSPORT DANS LES ELECTROLYTES

A - Diffusion. 7

a) Rappel des équations de diffusion.
b) Principe et choix de la méthode de détermination des coefficients de diffusion. 9
c) Applications structurales. 13

B - Mobilités ioniques. 14

a) Définition et mesure des mobilités.
b) Démonstration de la relation de NERNST-EINSTEIN à dilution infinie. 17
c) Applications structurales. 18

- CHAPITRE II : RAPPELS THÉORIQUES SUR L'AUTODIFFUSION ET MOBILITÉ IONIQUE DANS LES SOLUTIONS DILUEES

A - Modèles physiques de représentation des solutions.

a) Modèles physiques. 21
b) Description phénoménologique. 28

B - Lois de variation des coefficients de transport avec la concentration. 29

1) Variation du coefficient d'autodiffusion avec la concentration. 32
2) Mobilité ionique et conductibilité. 34
3) Cas des mélanges 35
4) Variation du coefficient d'autodiffusion dans le cas d'association ionique. 36

- CHAPITRE III : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION ET DES MOBILITÉS IONIQUES

A - Conditions expérimentales d'étude de la diffusion.

1) Méthode du capillaire. 39
2) Solutions de l'équation de FICK correspondant à la méthode du capillaire. 40
3) Dispositif expérimental : 43

a/ les capillaires
b/ l'appareillage
c/ l'analyse des échantillons : les comptages
d/ précision de la méthode du capillaire

B - Conditions expérimentales d'étude des mobilités. 49

1) Electrophorèse sur papier
2) Appareillage
3) Analyse des échantillons : comptages

- CHAPITRE IV : APPLICATION À L'ÉTUDE DE L'ASSOCIATION IONIQUE DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTE

A - Etude expérimentale de la relation autodiffusion-conductibilité dans les solutions hydroorganiques de bromure de césium. 57

a) Vérification de la relation de NERNST-EINSTEIN à dilution infinie. 58
b) Loi limite et loi étendue sans association en solution aqueuse 67
c) Mise en évidence des associations : paires neutres. 73

- associations faibles : mélange à 60 % de dioxanne 81
- associations fortes : mélange à 82,82 % de dioxanne 83

d) Conclusion.

B - Autodiffusion et mobilité ionique dans les solutions d'électrolytes peu solubles. 87

I) Cas des halogénures d'argent.

a) Intérêt des indicateurs radioactifs dans l'étude des complexes halogénés de l'Argent. 87

b) Relation de NERNST-EINSTEIN pour l'argent dans les solutions d'halogénures alcalins 89

1/ Solutions de $AgNO_3$ 89

2/ Solutions dhalogénures alcalins 92

2 a . Ag^+ dans les solutions de NaCl 97

2 b . Ag^+ dans les solutions de NaBr 97

2 c . Ag^+ dans les solutions de NaI

c) Interprétation dans le modèle des associations ioniques. 99

d) Conclusion partielle. 106

II) Cas du cyanure d'argent. 106

a) Phénomènes de solubilité dans les solutions diluées de cyanure d'argent 106

b) Propriétés de transport de l'ion argent en milieu cyanure. 111

C - Relation entre le coefficient de diffusion et la structure des associations.

a) Caractères structuraux ioniques. 117

b) Structure et coefficient de diffusion des espèces associées. 120

- CHAPITRE V : INFLUENCE D'UN GRADIENT DE POTENTIEL ELECTRO-CHIMIQUE SUR LA DIFFUSION D'UN TRACEUR

I/ Rappel sur la diffusion chimique et description du gradient de concentration en électrolyte. 125

- Réalisation expérimentale. 139
- Résolution des équations de diffusion par la méthode des différences finies. 140

II/ Gradient du coefficient d'activité. 144

III/ Gradient de potentiel électrique. 147

IV/ Conclusion. 151

- CONCLUSION 155

- BIBLIOGRAPHIE 159

ERRATUM

- page 2 - 4ième ligne : lire "spécificités" au lieu de "spécifititès"
- page 4 - 10ième ligne avant la fin supprimer la virgule après encore.
- page 7 - 1ère ligne de texte, lire "déplacement" au lieu de "propagation".
- page 18 - Dernière formule

$$\frac{D_i}{u_i} = \frac{RT}{z_i F} \text{ au lieu de } \frac{D_i}{u_i} = \frac{RT}{F}$$

- page 26 - 6 lignes avant la fin, lire ref. (60 b) au lieu de (51).
- page 31 - 3 lignes avant la fin, lire ref. (84) au lieu de (48)
- page 34 - 11 lignes avant la fin, lire 1967 au lieu de 1957 et ref. (55) au lieu de (48).
- page 41 - fermer la parenthèse à la fin de la 3ième équation. ajouter n sous le carré à la dernière équation.
- page 43 - lire à la fin de la 1ère formule $\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2} du$ au lieu de $\int_0^{\frac{x}{2Dt}} e^{-u^2} du$
- page 46 - 3ième ligne, lire "compteur Nuclear Chicago" au lieu de "compteur Nuclear Chicago".
- page 47 - 1ère ligne après les formules, lire "l'incertitude absolue $\Delta\gamma$ sur γ" au lieu de "l'incertitude absolue, $\Delta\gamma$ sur γ, "
- page 48 - à la 12ème ligne, lire "silice siliconée" au lieu de silice siliconné
- page 48 - souligner le titre du paragraphe "conditions expérimentales d'étude des mobilités".
- page 65 - lire dans la deuxième formule $\frac{(D_+ + D_-)/\Lambda}{RT/zF^2}$ au lieu de $\frac{(D_+ + D_-)/\Lambda}{RT/F^2}$
- page 68 - dans la deuxième formule lire $d(u_i^0)$ au lieu de $d(u_i)$ dans la 5ième formule, lire $\gamma = \frac{2RT}{\pi\eta\Lambda_0}$ au lieu de $\gamma = \frac{2RT}{\pi\eta\Lambda_0}$
- page 71 - dernier élément du tableau à gauche, lire ϕ_{ex} 1,053 au lieu de ϕ_{ex} 1.53
- page 73 - lire en tête c) au lieu de C)
- page 76 - à la 11ième ligne, supprimer la virgule après pour lequel.
- page 78 - lire $\log \gamma_\pm = \frac{-Kq\sqrt{I}z}{1+Kq\sqrt{I}z}$ au lieu de $\log \gamma_\pm = -\frac{Kq\sqrt{I}z}{1+Kq\sqrt{I}\Lambda}$
- page 87 - à la troisième ligne de texte introduire la ref. (68) entre (65) et (
- page 88 - 2ième ligne, lire ref. (29) au lieu (93)
- page 89 - dernière ligne, lire ref. (69) au lieu de (54)
- page 92 - 4ième ligne, lire tableau BII au lieu de Tableau I.
- page 95 - lire dans toute la page " $|z|$ " au lieu de z

- page 101 - 12 lignes avant la fin, lire " -2" au lieu de "2"
- page 116 - 1ère formule, lire " $\{1 + \beta_1 [X^-]$ " au lieu de " $\{1 + \beta_1 [X_1^-]$ "
- page 122 - 9ième ligne, lire "diminuent" au lieu de "diminent"
- page 127 - lire ref. (87) après Lewis.
  - 5 lignes avant la fin, lire $kT \vec{\nabla} \log n_i$ au lieu de $\nabla kT \vec{\nabla} \log n_i$
- page 128 - 1ère formule lire $\vec{F}_i^e = e_i \vec{E}$
- page 132 - 7ième ligne, lire (14) au lieu de (14)
  10ième ligne, lire (6) au lieu de (6)
- page 135 - formule (37) lire (e_1^2 73DkT) au lieu de ($e_1^{2/3}$ /DkT)
  9ième ligne avant la fin, lire "pour des valeurs" au lieu de "par des valeurs".
- page 136 - 5ième ligne, lire ref. (92-93) au lieu de (92-93)
- page 137 - dernière ligne, lire "chimique" au lieu de "chimiques"
- page 138 - formule (49) lire $\vec{J}_1$ au lieu de J_1
  formule (51) lire $\left[\frac{(B_3 - B_2)}{4\pi e_2 \eta} \left(\frac{B_1}{B_1 + B_3} - 1 \right) \right.$
- page 139 - formule (53) lire pour la 1ère partie du 2ième terme $\left[\frac{B_3 - B_2}{4\pi e_2 \eta} \left(\frac{B_1}{B_2 + B_3} - 1 \right) \right.$
- page 141 - lire $t = \frac{\Delta \epsilon_i}{\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial}\right)^2}$ à la dernière ligne.
- page 142 - lire à la 18ième ligne "maintenant" au lieu de "maintnenant".
- page 144 - équation (56) lire $\vec{J}_{1\mu}$ au lieu $J_{1\mu}$
- page 145 - dernière ligne, lire "remplaçant" au lieu de "remplçant".
- page 147 - 11ième ligne lire "le mouvement d'ions" au lieu de "le mouvement d'ion"
  Mettre ref. (94a) et (94b) après le titre "gradient de potentiel électrique".
- page 151 - 15 lignes avant la fin, lire "des résultats" au lieu "du résultats".
- page 160 - ref. (49) lire EBELING au lieu de EBELIN.
  à la fin de la page introduire ref. 60b
  ref. (56) lire R. FERNANDEZ-PRINI - Transaction of the Faraday Society - 1969 - 3311.
  60b - P. RESIBOIS et N. HASSELLE SCHUERMANS - Advances in Chemical Physics XI - Interscience (1966)
- page 161 - ref. (73 a) lire 1952 au lieu de 1962.
  ref. (81) lire M. OLSZTAJN au lieu de OLSZTJANJN
  ref. (94a) est la ref. (94)
  ref. (94b) - Pierre TURQ et Marius CHEMLA
  J. Chim. Phys., 1972, 4, p. 681